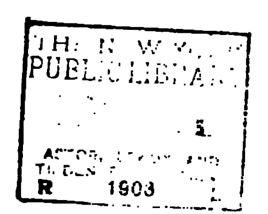




PKA
Jahresbericht







Jahresbericht

über die Fortschritte der

CHEMIE

Bericht

über die

Fortschritte der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften

Für 1894

Braunschweig

Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn

1902

Jahresbericht

über die Fortschritte der

CHEMIE

nd verwandter Theile anderer Wissenschaften

Begründet von

J. Liebig und **H. Kopp**

unter

Mitwirkung namhafter Fachgenossen

herausgegeben von

G. Bodländer, W. Kerp

und

G. Minunni

Für 1894

Erster Theil

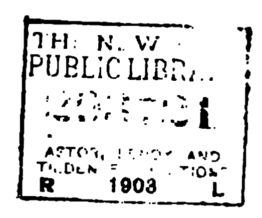
Physikalische und anorganische Chemie ausschliesslich der anorganischen Analyse

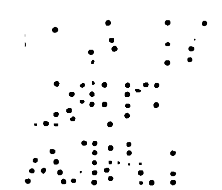
---

Braunschweig

Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn

1902


PUBLIC LIBR
R 1903 L



Inhaltsverzeichnifs des ersten Theiles.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Atomtheorie und Anordnung der Elemente.

Seite

Stöchiometrie fester Körper:

Optisches Brechungsvermögen:

Drehung der Polarisationsebene (natürliche und magnetische):

Elektrochemie.

Allgemeines:

Leitfähigkeit:

Elektromotorische Kräfte:

Anorganische Chemie.

Apparate und Methoden.

Gasapparate:

Extraction und Destillation:

Silicium, Titan:

Zirkon, Thor, Zinn, Germanium:

Metalle.

Natrium:

Beryllium, Magnesium:

Calcium:

Strontium, Baryum:

Bor, Aluminium, Cer:

Gold:

Platinmetalle:

Inhaltsverzeichnifs des zweiten Theiles.

Organische Chemie.

Verbindungen der Fettreihe.

Ungesättigte Säuren mit 2 At. Sauerstoff:

Gesättigte Säuren mit 4 At. Sauerstoff:

Cyansäuren:

Säureamide:

Aromatische Reihe.

Schwefelderivate der Kohlenwasserstoffe:

Aminoderivate:

Säuren mit 2 At. Sauerstoff:

Säuren mit 3 At. Sauerstoff:

Ketone:

Diketone:

Tri- und Tetraketone:

Chinone:

Inhaltsverzeichniſs des dritten Theiles.

Campherarten.

Aetherische Oele; Kautschuk:

Harze:

Glucoside:

Gerbstoffe:

Alkaloide:

Furfurangruppe:

Thiophengruppe:

Pyrrolgruppe:

Pyrazolgruppe:

Benzopyrazol- oder Indazolgruppe:

Imidazol- oder Glyoxalingruppe:

Isoxazolgruppe:

Chinolingruppe:

Acridingruppe; Phenanthridingruppe:

Isochinolingruppe:

Oxazine und Thiazine:

Azthiazine:

Triazin- und Tetrazingruppe:

Diazoverbindungen:

Phosphor- und Arsenverbindungen. Metallorganische Verbindungen:

Eiweifsstoffe:

Fermentwirkungen:

Analyse anorganischer Stoffe.

Allgemeine Methoden:

Mafsanalyse:

Gasanalyse und Gasometrie:

Arsen, Wismuth, Vanadin:

Kohlenstoff:

Silicium, Titan, Zirkon, Zinn:

Metallanalyse. Allgemeines:

Analyse organischer Stoffe.

Kohlenwasserstoffe:

Alkohole, alkoholische Getränke:

Seifen, Oele, Wachsarten:

Stärke, Dextrin, Gummi:

Aminosäuren:

Säureamide:

Harn:

Harnsäuregruppe:

Cyanverbindungen:

Aromatische Reihe, Allgemeines:

Kohlenwasserstoffe:

Phenole:

Aromatische Säuren:

Allgemeine und physikalische Chemie.

Atomtheorie und Anordnung der Elemente.

Allgemeines.

P. J. Hartog. Unterscheidung der Gemenge von Verbindungen[1]). — Die Lehrbücher unterscheiden theoretisch mechanische Gemenge und chemische Verbindungen dadurch, dafs die gleiche Verbindung stets die gleichen Elemente in den gleichen Verhältnissen enthält, was bei Gemischen nicht der Fall ist. Nach dem Verfasser stellt man die Reinheit einer chemischen Verbindung praktisch durch Bestimmung des constanten Gefrier- und Schmelzpunktes fest. *Op.*

H. Witmeur. Ueber die Einheit des Planes in den Gesetzen, die die chemische und die physikalische Einheit der anorganischen Materie im festen Zustande beherrschen[2]). — Indem der Verfasser zeigt, dafs das Gesetz von Haüy der Constanz der Axenwinkel und der rationalen Indices auch als Gesetz der bestimmten und multiplen Indices bezeichnet werden kann, weist er auf die Analogie mit dem Dalton'schen Gesetz der bestimmten und multiplen Proportionen hin. *Op.*

F. W. Clarke. Bericht der Commission über Bestimmungen der Atomgewichte, die während 1893 veröffentlicht wurden[3]). — Das Atomgewicht von *Bor* wurde von Ramsay und Aston bestimmt und liegen die nach verschiedenen Methoden gefundenen Werthe zwischen 10,921 und 11,052. Rimbach fand im Mittel seiner Versuche den Werth 10,945 (O = 16). Zu 12,003 wurde von Leduc das Atomgewicht des *Kohlenstoffes* gefunden. Nach den Versuchen von Winkler ergab sich das Atomgewicht von *Kobalt* und *Nickel* zu 59,6834 bis 59,6613 und 58,9033 bis 58,9104 (O = 15,96). Smith und Maas fanden für *Molybdän* 96,087

[1]) Chem. News 70, 90. — [2]) Bull. acad. roy. Sc. 27, 586. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. 16, 179—193.

und Joly und Leidié für *Palladium* 105,702 (O = 16). Aus der Untersuchung von Richards ergab sich für *Baryum* der Werth 137,43 und aus der von Lepierre für *Thallium* 204,08 (O = 16). Scott bestimmte das Verhältnifs von *Wasserstoff* zu *Sauerstoff* im Wasser und erhielt im Mittel den Werth 2,00245. Rayleigh bestimmte die *Dichte* von *Wasserstoff*, *Stickstoff* und *Sauerstoff* zu 0,06960, 0,97209 und 1,10535. Richards und Rogers machten auf eine mögliche Fehlerquelle bei den Atomgewichtsbestimmungen von Kupfer, Zink, Magnesium und Cadmium aufmerksam, die darin besteht, dafs deren Oxyde, wenn sie durch Glühen der Nitrate dargestellt wurden, beträchtliche Mengen von Stickstoff und Sauerstoff occludiren konnten. Zur Atomgewichtsbestimmung der *seltenen Erden* benutzte Gibbs die Oxalate. Verfasser wendet sich gegen die verschiedenen Veröffentlichungen von Hinrichs, dessen Untersuchungen bereits von Spring und van der Plaats kritisch beleuchtet waren. Am Schlufs giebt der Verfasser eine Zusammenstellung der Atomgewichte, für die er O = 16 als vorläufige Grundlage wählt. *Op.*

J. Thomsen. Ueber den wahrscheinlichsten Werth der aus den von Stas durchgeführten Untersuchungen sich ableitenden Atomgewichte [1]). — Die Arbeiten von Stas sind mehrfach einer systematischen Berechnung unterworfen worden, zuletzt von van der Plaats [2]). Die erhaltenen Resultate weichen beträchtlich von einander ab, weshalb der Verfasser eine neue Bearbeitung derselben unternimmt. Die Grundlagen sämmtlicher aus den Stas'schen Untersuchungen sich ableitenden Atomgewichte bilden zehn Versuchsgruppen, aus deren directen Resultaten sich fünf von einander völlig unabhängige Werthe für das Verhältnifs des Atomgewichtes des Silbers zu demjenigen des Sauerstoffes ableiten lassen, und zwar beträgt der Mittelwerth O_3 = 0,444733 Ag und wird, wenn man O = 16 setzt, Ag = 107,9299. In folgender Tabelle sind die für die anderen Elemente berechneten Zahlen zum Vergleiche zusammengestellt:

O = 16	Atomgewicht berechnet von			O = 16	Atomgewicht berechnet von		
	Stas	Thomsen	v. d. Plaats		Stas	Thomsen	v. d. Plaats
Ag	107,930	107,9299	107,9244	Pl	206,934	206,9042	206,9308
Cl	35,457	35,4494	35,4565	K	$39,142_5$	39,1507	39,1403
Br	79,952	79,9510	79,9548	N	$23,045_5$	23,0543	23,0443
J	126,850	126,8556	126,8494	Li	7,022	7,0307	7,0235
S	32,074	32,0606	32,0590	N	14,055	14,0396	14,0519

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **13**, 726—735. — [2]) JB. f. 1886, S. 42 f.

Ob nun die eine oder andere Gruppe der Atomgewichte dieser Körper den wahrscheinlichsten Werth enthält, mufs aus einer Vergleichung derjenigen Werthe hervorgehen, welche einerseits in Stas' Versuchsmaterial enthalten sind und andererseits für die untersuchten Reactionen folgen würden, wenn die Zahlen der einen oder anderen Gruppe der berechneten Atomgewichte genau wären. Es zeigt sich nun, dafs die mittlere Abweichung der aus den Atomgewichten von Thomsen berechneten Verhältnifszahlen nur 3,5 Einheiten in der sechsten Decimale beträgt, während sie nach van der Plaats' Atomgewichten mehr als viermal so grofs wird. Auch die von Stas selbst berechneten Atomgewichte stehen nur in geringem Grade mit den numerischen Bestimmungen seiner Untersuchung im Einklang. Benutzt man die von Thomsen berechneten Werthe der Atomgewichte für Chlor und Stickstoff, sowie das vom gleichen Forscher experimentell bestimmte Verhältnifs der Molekulargewichte für NH_3 und HCl, so erhält man für $H = 0,9992$, d. h. einen um 0,0003 höheren Werth als durch Benutzung der von Stas angegebenen Atomgewichte für Chlor und Stickstoff. *Op.*

G. Hinrichs. Sur les poids atomiques de précision, déterminés par l'argent comme matière étalon sécondaire [1]). — Setzt man Silber = 108, so berechnet Verfasser nach seiner Methode Cl = 35,5; Br = 80; J = 127; S = 32. *Op.*

E. Nickel. Ueber graphochemisches Rechnen. Ueber todte Räume im graphocentrischen Felde [mit besonderer Berücksichtigung der Kalknatrongläser] [2]). — Im Anschlufs an frühere Mittheilungen [3]) wendet Verfasser seine Theorie der todten Räume auf die Analysen der Kalknatrongläser an. *Op.*

E. Nickel. Ueber graphochemisches Rechnen [4]). — Das graphische Verfahren des Verfassers wird auf das Gebiet von Verbindungen der allgemeinen Formel $C_n H_m N_p$ ausgedehnt. Es läfst sich in diesem Falle dazu verwenden, um den Zusammenhang zwischen der atomistischen und der procentischen Zusammensetzung zur Anschauung zu bringen und besitzt den didaktischen Werth, eine Reihe von Reactionen der entsprechenden Verbindungen klar zu legen. *Op.*

R. S. Bayer. Ein neues Element aus dem rothen französischen Bauxit [5]). — Nachdem aus dem Theile des französischen Bauxits,

---

[1]) Compt. rend. **118**, 528—531. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. **13**, 366. — [3]) JB. f. 1892, S. 2736. — [4]) Zeitschr. physik. Chem. **14**, 93—104. — [5]) Chemikerzeit. **18**, 671—672; Bull. soc. chim. [3] **11**, 1155—1162.

der beim Glühen mit Soda oder Natron in die wässerige Lösung geht, die Hauptmenge des Vanadiums und Chroms entfernt waren, fand der Verfasser in dem Rückstande einen Körper, dessen Reactionen auf ein neues Element hindeuteten. Die gelbbraune Metallsäure ist in Wasser löslich. Ammoniak verwandelt die Säure in ein olivengrünes, krystallinisches Pulver, das sich leicht in heifsem Wasser löst und nach dem Erkalten aus dieser Lösung in kleinen Würfeln auskrystallisirt. Von den Reactionen, die eine solche Lösung zeigen, seien folgende erwähnt: Chlorbaryum erzeugt einen grünlichgelben, in Säuren mit gelber Farbe leicht löslichen Niederschlag. Quecksilberoxydullösung giebt einen strohgelben, in Salpetersäure leicht löslichen Niederschlag. Silbernitrat bewirkt einen grünlichen Niederschlag, der sowohl in Ammoniak wie Salpetersäure löslich ist. Magnesiumchlorid giebt nach einiger Zeit, besonders, ähnlich wie Phosphorsäure, beim Reiben der Glaswände einen krystallinischen, grünen Niederschlag. Molybdänlösung giebt in mit Salpetersäure angesäuerter Lösung einen weifslichen Niederschlag. Schwefelwasserstoff verwandelt bein Einleiten in die alkalisch gemachte Flüssigkeit diese in das entsprechende Sulfosalz, das eine rothe Farbe besitzt, aus welcher Lösung Säuren rothbraunes Schwefelmetall ausscheiden. In sauren Lösungen giebt Schwefelwasserstoff keinen Niederschlag, sondern reducirt nur unter Abscheidung von Schwefel die ursprünglich gelben Lösungen zu violetten Flüssigkeiten. Dampft man die Lösung an der Luft ein, so nimmt sie nach dem Entweichen des Schwefelwasserstoffs Sauerstoff auf und wird wieder gelb. Eine violette Lösung dagegen, unter Abschlufs der Luft eingedampft, giebt mit Ammoniak einen intensiv violetten, voluminösen Niederschlag. Aehnlich verhält sich Natronlauge, ebenso kohlensaures Natrium, die theilweise fällen; die entstandenen Niederschläge sind jedoch im Ueberschufs des Fällungsmittels leicht löslich. Wasserstoffsuperoxyd giebt weder in alkalischen noch in sauren Lösungen eine Farbenänderung oder Niederschlag (Unterschied vom Vanad.). Ebenso erzeugt Ferrocyankalium keinen Niederschlag oder Färbung, was bei Anwesenheit von Vanadium oder Molybdän eintreten müfste. Verfasser stellte weitere Untersuchungen in Aussicht. *Op.*

J. Traube. Die Grundlagen eines neuen Systems der Elemente [1]). — Die Hauptmängel des periodischen Systems liegen darin, dafs verschiedene Elemente nicht diejenigen Plätze im System

[1]) Ber. 27, 3179—3181.

inne haben, die ihnen auf Grund ihrer verwandtschaftlichen Beziehungen zukommen. Diese Unebenheiten werden nach Ansicht des Verfassers beseitigt, wenn man den Satz „Die Eigenschaften der Elemente sind in erster Linie Functionen von Atomgewicht und *Atomvolumen*" an die Spitze eines neuen Systems stellt. Verfasser giebt einen kurzen Abrifs von der Gestalt dieses neuen Systems, das für die endgültige Festlegung der Eigenschaften der Elemente einen Schritt vorwärts bedeute. *Op.*

C. T. Blanshard. Atomvolumen [1]). — Indem der Verfasser in den einzelnen Verticalreihen des periodischen Systems die Atomvolume mit einander vergleicht, findet er, dafs, während in der ersten und zweiten Reihe die Atomvolume der einzelnen Glieder sehr, in der dritten und vierten wenig von einander verschieden sind, in der fünften, sechsten und siebenten Reihe die Atomvolume für jede Gruppe eine Constante bilden. *Op.*

R. M. Deeley. Die Oxyde der Elemente und das periodische System [2]). — Der Verfasser zeichnet im Anschlufs an frühere Untersuchungen [3]) eine Curve, bei der als Abscissen die Atomgewichte aufgetragen sind, und als Ordinaten die specifischen Gewichte der Oxyde dividirt durch die Atomgewichte der betreffenden Elemente. Er gelangt so zu einer Anordnung der Elemente im periodischen System, die gegenüber der von Mendelejeff und L. Meyer einige Abänderungen zeigt. *Op.*

A. A. Read. Verhalten der beständigen Oxyde bei hohen Temperaturen [4]). — Verfasser untersucht die Beständigkeit verschiedener Oxyde bei 1750°. Es zeigt sich, dafs folgende Oxyde: CaO, SrO, BaO, MgO, ZnO, CdO, Al_2O_3, Zn_2O_3, Di_2O_3, CeO_2, ZrO_2, TrO_2, PbO, Bi_2O_3, Nb_2O_5 und WO_3 unverändert bleiben. SnO_2 verliert ein klein wenig an Gewicht. Antimonpentoxyd geht schon bei geringer Erwärmung in Sb_2O_4 über, das bei höherer Temperatur noch weiter Sauerstoff abgiebt und Sb_2O_3 bildet. Vanadiumpentoxyd liefert V_2O_3. Fe_2O_3 geht in Fe_3O_7 über, ebenso U_2O_3 in U_2O_5. Molybdäntrioxyd verliert etwas Sauerstoff, während Co_3O_4 und Ni_2O_3 in die entsprechenden Metalle reducirt werden. *Op.*

G. H. Bailey. Beständigkeit der Oxyde in Beziehung zum periodischen System [5]). — Indem der Verfasser die Beständigkeit der Oxyde mit der Stellung der betreffenden Elemente im periodischen Systeme vergleicht, findet der Verfasser, dafs in den geraden Reihen die Beständigkeit der Oxyde in den Verticalreihen mit

[1]) Chem. News 70, 271. — [2]) Chem. Soc. J. 65, 106—115. — [3]) JB. f. 1893, S. 17. — [4]) Chem. Soc. J. 65, 313. — [5]) Daselbst, S. 315.

steigendem Atomgewicht wächst, während sie in den Horizontalreihen mit fallendem Atomgewicht abnimmt, womit allerdings das Verhalten der Oxyde von Eisen, Nickel und Kobalt nicht übereinstimmt. Die ungeraden Reihen zeigen das umgekehrte Verhalten, indem hier in den Verticalreihen die Beständigkeit mit wachsendem Atomgewicht geringer wird, während sie in den Horizontalreihen nach der Mitte zu wächst, um dann wieder zu fallen. Betrachtet man die Aufnahmefähigkeit für Sauerstoff, so bilden bei den geraden Reihen die Elemente mit höherem Atomgewicht höhere Oxyde als die mit geringerem Atomgewicht, während bei den ungeraden Reihen wieder das Umgekehrte der Fall ist. Verfasser macht noch darauf aufmerksam, dafs, da die Elemente der geraden Reihen paramagnetisch, die der ungeraden diamagnetisch sind, die Fähigkeit, Sauerstoff aufzunehmen, damit in Verbindung zu stehen scheint. *Op.*

C. T. Blanshard. Die Stellung von Magnesium im periodischen System der Elemente [1]). — Um zu zeigen, dafs Magnesium im periodischen System der Elemente nicht das Anfangsglied der Reihe Zink, Cadmium, Quecksilber bildet, sondern eigentlich vor der Reihe Calcium, Strontium, Baryum stehen müfste, betrachtet Verfasser einige physikalische Eigenschaften dieser Elemente. Berechnet man die Atomvolume, so erhält man Mg = 13,9; Zn = 9,2; Cd = 13,0; Hg = 14,7. Das Magnesium fällt also vollkommen heraus. Bestimmt man nach der von Kayser und Runge modificirten Balmer'schen Formel die Constanten der Spectrallinien, so pafst auch hier Magnesium nur als erstes Glied der alkalischen Erden. Das Gleiche gilt von der Volumwärme (Atomwärme dividirt durch Atomvolumen). Die Atomwärme selbst verlangt jedoch die Stellung des Magnesiums zwischen Beryllium und Zink. *Op.*

C. T. Blanshard. Allotropie und Isomerie [2]). — Die von Thomsen gefundene Regel, dafs bei verschiedenen allotropischen Modificationen von Schwefel, Selen, Phosphor und Kohle die Modification eine gröfsere Dichte, ein kleineres Atomvolumen und eine geringe specifische Wärme besitzt, die beim Uebergang in die andere Wärme abgiebt, will Verfasser auch auf die organische Chemie ausdehnen. Er sucht zu zeigen, dafs, wie bei den Allotropien der Elemente das Atomvolumen proportional der Verbrennungswärme wächst und mit dem Schmelzpunkte abnimmt, das Gleiche auch bei den organischen Isomeren der Fall ist. *Op.*

---

[1]) Chem. News 70, 235. — [2]) Daselbst, S. 295.

J. H. van 't Hoff. Die Lagerung der Atome im Raume. Zweite umgearbeitete und vermehrte Auflage. Mit einem Vorwort von Johannes Wislicenus. Mit 16 eingedruckten Holzschnitten. 8°, XII u. 148 Seiten. Braunschweig 1894. Friedr. Vieweg u. Sohn. Preis 4 Mk. — Es genügt, den Titel des Buches zu nennen, um an seine fundamentale Bedeutung in der Geschichte der Wissenschaften zu erinnern. Die vorliegende zweite Auflage berichtet von einer durch keinen Widerspruch unterbrochenen Kette von Erfolgen der in der ersten Auflage ausgesprochenen Ideen. Die Hypothese des Verfassers hat, wie Wislicenus hervorhebt, „schon heute in vollem Maſse geleistet, was überhaupt von einer Hypothese geleistet werden kann; denn sie hat vorher unverständliche, scheinbar auſserhalb der chemischen Grundtheorie stehende Thatsachen organisch an jene angeschlossen, und aus ihnen in einfachster Weise zu erklären vermocht, sie hat durch Stellung neuer Probleme die empirische Forschung vielseitig angeregt, das Thatsachenmaterial mächtig gehäuft, den Weg zur Erfindung neuer Beobachtungsmethoden gewiesen, und ist damit der experimentellen Prüfung zugänglich und gleichzeitig zum Anstoſs einer bedeutungsvollen Bewegung, in gewissem Sinne sogar einer neuen Epoche unserer Wissenschaft geworden“. — Die beiden Gebiete der reinen Chemie, die physikalische anorganische und die organische Chemie haben fast gleichzeitig durch denselben Mann die Anregungen erhalten, die seit nunmehr 15 Jahren die Grundlagen ihrer wichtigsten Arbeiten geworden sind. Daſs das möglich war trotz der scheinbaren Divergenz der Interessen, die ein Auseinanderfallen der beiden Disciplinen unvermeidlich erscheinen lieſs, erfreut jeden, dem die Einheit des Zieles aller Naturwissenschaften am Herzen liegt. Daſs neben dem atomistisch-kinetischen der allgemeinere energetische Standpunkt vom Verfasser auch bei dieser Untersuchung nicht vernachlässigt wurde, braucht kaum hervorgehoben zu werden. *Bdl.*

M. Berthelot. Die chemischen Eintheilungen und Symbole im Alterthum und Mittelalter [1]). — In dieser rein historischen Abhandlung weist Berthelot darauf hin, daſs die Classification in der Chemie bereits im Alterthume eine groſse Rolle gespielt hat. Die heilige Zahl 7 setzt bei den griechischen Schriftstellern die Planeten mit den Metallen in Verbindung, von denen die folgenden bekannt waren: Gold, Silber, Elektrum, Blei, Eisen, Kupfer, Zinn. Als im sechsten Jahrhundert das Elektrum aus dieser Reihe

[1]) Bull. soc. chim. **11**, 828—836; Ann. chim. phys. **1**, 259.

verschwand, trat das Quecksilber an dessen Stelle. Eine klare Eintheilung der Chemie nach dieser Zahl 7 giebt Zosinus, dessen Werk in syrischer Uebersetzung erhalten ist. Verfasser giebt einen kurzen Abrifs der Eintheilung dieser Arbeit. Diesen Metallen stellen die Araber noch zwei andere grofse Gruppen gegenüber und zwar die flüchtigen Substanzen und die Steine, feste und unschmelzbare Körper. Auch diese Gruppen zerfallen in Unterabtheilungen, die kurz an Beispielen erläutert werden. Berthelot bespricht dann noch ein Werk aus dem 13. Jahrhundert, das „Liber Secretorum Bubacaris", in dem eine Eintheilung nach folgenden sechs Unterabtheilungen sich vorfindet: den flüchtigen Körpern, den Metallen, den Steinen, Vitriolen, Boraten und Salzen. In dem Buche finden sich keine bestimmte Angaben, welche auf die Schwefelsäure oder Salpetersäure bezogen werden können. *Op.*

Richard Meyer. Jahrbuch der Chemie. Bericht über die wichtigsten Fortschritte der reinen und angewandten Chemie. Unter Mitwirkung von H. Beckurts, R. Benedikt, C. A. Bischoff, C. F. Dürre, J. M. Eder, P. Friedländer, C. Häufsermann, M. Märcker, W. Nernst, F. Röhmann und K. Seubert. IV. Jahrgang. 1894. 8⁰, XII und 646 Seiten. Braunschweig 1895. Friedr. Vieweg u. Sohn. Preis 15 Mk. — Wenn Jemand die Fortschritte auf dem Gesammtgebiete der Chemie und ihrer wichtigsten Anwendungen durch Lesen aller Originalarbeiten verfolgen wollte, müfste er täglich etwa 17 meist umfangreichere Arbeiten lesen, und wenn die Auffassung des Inhaltes ihm keine besonderen Schwierigkeiten macht, etwa 17 Stunden darauf verwenden. Es ist unmöglich, dafs Jemand, auch wenn er auf andere Arbeit und selbständige Forschung verzichtet, tagaus tagein eine solche Riesenarbeit leisten könnte. Andererseits würde aber eine ausschliefsliche Beschränkung des Einzelnen auf ein engeres Specialgebiet ohne Kenntnifsnahme der Fortschritte auf den Nachbargebieten vom gröfsten Schaden für ihn selbst, wie für die Wissenschaft sein. Eine Abhülfe ist geschaffen durch die Sammelwerke, von denen das Chemische Centralblatt und dieser Jahresbericht besondere Bedeutung besitzen. Beide aber müssen das Hauptaugenmerk auf die Vollständigkeit der Berichterstattung legen; sie können nicht durch Auslese des Wichtigsten dem Leser die Arbeit erleichtern, da auch ein unwichtigerer früherer Beitrag für den Forscher von Wichtigkeit ist und diese Sammelwerke, insbesondere der Jahresbericht, die Aufgabe haben, die gesammte wissenschaftliche Arbeit aufzuspeichern und für die spätere Ver-

wendung in bequemer Form zugänglich zu machen. Auch diese Sammelwerke vollständig mit Nutzen zu lesen, würde mehr Zeit erfordern, als den Meisten zu Gebote steht. Sie werden als Nachschlagewerke und zur Gewinnung einer Uebersicht über einzelne Gebiete hauptsächlich benutzt. — Eine ganz andere Aufgabe hat sich der Herausgeber des Jahrbuchs der Chemie gestellt. Das Jahrbuch soll in zusammenhängender Darstellungsweise einen Ueberblick über die Gesammtergebnisse, nicht über die Einzelresultate der wissenschaftlichen Arbeit auf den einzelnen Gebieten geben. Es gestattet dem Bearbeiter, das herauszugreifen, was ihm als das Wichtigste erscheint, anderes unberücksichtigt zu lassen und bei der Beurtheilung der Leistungen der Einzelnen seinem wissenschaftlichen Standpunkte und seinem Temperament zu folgen. Es soll dem Specialisten den Fortschritt eines Jahres auf seinem eigenen Gebiete recapitulirend in die Erinnerung zurückrufen, und ihn, wie denjenigen, der alle chemischen Fortschritte mit gleichem Interesse verfolgt, in fesselnder, leicht übersichtlicher Weise über die Gebiete unterrichten, auf denen sie die Einzelerscheinungen nicht verfolgen können. Der Herausgeber hat es verstanden, sich die geeignetsten Mitarbeiter herauszusuchen, ihren Berichten die gemeinsame Richtung zu geben, Schroffheiten in den Urtheilen zu mildern, ohne eine unerwünschte Farblosigkeit herbeizuführen, und in Allen das Interesse an dem Unternehmen zu wecken, das nöthig ist, damit der Bericht so schnell wie bisher nach Ablauf des Berichtsjahres erscheinen kann. Dadurch erklärt sich die steigende Beliebtheit des verdienstvollen Unternehmens. Der Stoff ist in die folgenden Capitel eingetheilt: Physikalische Chemie (Nernst und Küster). Anorganische Chemie (Seubert). Organische Chemie (Bischoff). Physiologische Chemie (Röhmann). Nahrungs- und Genufsmittel (Beckurts). Agriculturchemie (Märcker und Naumann). Metallurgie (Dürre). Brennstoffe und anorganisch-chemische Technik (Häufsermann). Explosivstoffe (Häufsermann). Technologie der Kohlehydrate und Gährungsgewerbe (Märcker, Schultze und Naumann). Technologie der Fette (Benedikt). Theer- und Farbenchemie (R. Meyer). Technologie der Spinnfasern (Friedländer). Photographie (Eder und Valenta). *Bdl.*

Roscoe-Schorlemmer's Kurzes Lehrbuch der Chemie, nach den neuesten Ansichten der Wissenschaft von Sir Henry E. Roscoe und Alexander Classen. Mit 71 Holzstichen und einer farbigen Spectraltafel. Zehnte vermehrte Auflage. Kl. 8°. XXVI u. 542 S. Braunschweig 1894. Friedr. Vieweg u. Sohn. Preis 7 Mk. 50 Pf. —

Mit der zehnten Auflage ist die deutsche Bearbeitung dieses altbekannten und altbewährten Lehrbuches der anorganischen und organischen Chemie in die Hände von Classen übergegangen. Es ist dadurch dafür gesorgt, dafs den neuesten Ansichten der Wissenschaft auch weiter der ihnen gebührende Raum zugewiesen wird. Vielleicht hätte auch schon in dieser Auflage das in Bezug auf die physikalische Chemie in erheblicherem Umfange geschehen können. Doch war die Bedeutung der neueren Lehren zu der Zeit, als diese Auflage geschrieben wurde, noch nicht so allgemein zugestanden, wie jetzt, da diese Besprechung erscheint. Auch ein anderer Gesichtspunkt, der uns heute geläufig ist, wurde früher nicht in demselben Mafse beachtet, die schärfere Trennung dessen, was direct zu beobachten, und dessen, was durch unser Causalbedürfnifs in den Gegenstand hineingetragen ist. Wenn auch die Begründung der Atomtheorie sachgemäfs erst gebracht wird, nachdem der Schüler genügend viel Thatsächliches aufgenommen hat, so werden Atomgewichte und chemische Formeln doch schon auf den ersten Seiten angewendet, noch ehe auch nur das Gesetz der constanten Verbindungsgewichte genügend fest sich eingeprägt haben kann. Indessen mag für den Anfänger die mehr dogmatische Vortragsweise bequemer sein und der Vortheil, dafs die grofse Zahl der Beobachtungen sich leichter einprägen läfst, wenn man die kurzen Formeln schwarz auf weifs besitzt, den von ihm noch nicht recht empfundenen logischen Fehler überwiegen. Das gilt besonders für die grofse Schaar der Mediciner, Mathematiker und Techniker, denen die Chemie nicht Hauptfach ist. Für sie besonders ist ja auch ein Lehrbuch bestimmt, das die gesammte Chemie auf so kurzen Rahmen zusammendrängt, und unter ihnen wird es, wie bisher, sich zahlreiche Freunde erwerben. *Bdl.*

Stöchiometrie der Gase und Flüssigkeiten.

Ludwig Boltzmann. Ueber die Bestimmung der absoluten Temperatur [1]). — Theoretisch liefse sich die absolute Temperatur nach der Temperaturscala von Lord Kelvin messen, doch ist eine directe experimentelle Bestimmung mittelst derselben aus praktischen Gründen unmöglich. Indirect läfst sich die absolute Temperatur auf Grund der Versuche von Thomson und Joule berechnen. Der Gedanke liegt nahe, sie mit Hülfe der für wirk-

---

[1]) Ann. Phys. 53, 948—954.

liche Gase geltenden Relationen zwischen Druck, Volumen und empirischer Temperatur zu berechnen, weil sich diese Gröfsen empirisch schärfer darstellen lassen, als die specifische Wärme oder die Temperaturveränderung in Folge der Ausdehnung. Doch zeigt der Verfasser, dafs die Berechnung ohne Zuziehung der letztgenannten Daten nicht möglich ist. Sehr genaue Bestimmungen der Abhängigkeit von $c_p - c_v$ und c_p von der Temperatur könnten zur Bestimmung der absoluten Temperatur führen. Bis diese vorliegen, ist der Joule-Thomson'sche Versuch die beste Basis zur Berechnung. *W. A. R.*

Ludwig Boltzmann. Ueber den Beweis des Maxwell'schen Geschwindigkeitsvertheilungsgesetzes unter Gasmolekülen[1]. — Verfasser corrigirt eine Ungenauigkeit in dem vierten Bande von Kirchhoff's Vorlesungen über mathematische Physik (S. 147 Gastheorie). Dort wird die Wahrscheinlichkeit, dafs sich von zwei Molekülen, die gerade von einem Zusammenstofs kommen, das eine in dem einen, das andere in dem anderen von zwei betrachteten Gebieten befindet, ebenso berechnet, wie wenn die Positionen der beiden Molekeln von einander unabhängig wären. *W. A. R.*

Jules Andrade. Thermodynamik der Gase; Vergleich der Annäherungen an die Gesetze von Joule, Mariotte und Gay-Lussac[2]. — Verfasser combinirt die Resultate von Regnault über die Constanz der specifischen Wärmen und die Joule-Thomson'schen Versuche über das langsame Ausströmen von Gasen. Er schliefst, dafs die Abweichungen, welche reale Gase von den genannten drei Gesetzen zeigen, von derselben Gröfsenordnung sind. *W. A. R.*

Jules Andrade. Das Joule'sche und das Mariotte'sche Gesetz in realen Gasen[3]. — Vervollständigung der thermodynamischen Betrachtungen in der vorstehenden Arbeit. Wenn ein Gas dem Joule'schen Gesetz folgt und seine specifische Wärme nur von der Temperatur abhängt, folgt es dem Mariotte'schen Gesetz. Mit verschiedenen Gasen gefüllte Thermometer zeigen Temperaturen an, welche unter einander und von der absoluten Temperatur nur um eine kleine Gröfse differiren. Die Gröfsenordnung der Differenz ist gleich derjenigen der Annäherung an das Mariotte'sche Gesetz für dasjenige Gas, welches dem Gesetz am wenigsten gehorcht. *W. A. R.*

---

[1] Ann. Phys. **53**, 955—958. — [2] Compt. rend. **118**, 64—66. — [3] Daselbst, S. 244—246.

E. C. C. Baly und William Ramsay. Experimente über die Beziehungen zwischen Druck, Volumen und Temperatur bei verdünnten Gasen[1]). — Die bisher über den Gegenstand angestellten Untersuchungen werden besprochen, besonders ausführlich die von Siljeström (1873), Mendeléeff, dann die von Amagat (1883), Bohr (1886), Fuchs (1888) und van der Ven (1889); bei diesen blieb die Temperatur constant. Melander bestimmte 1892 direct die Wärmeausdehnung bei verschiedenen Drucken. Die Resultate sind recht widerspruchsvoll. Nach Mendeléeff und Siljeström steigt pv mit abnehmendem Druck. Nach Bohr wird der Ausdehnungscoëfficient von Sauerstoff bei 0,7 mm Druck plötzlich anomal. Beide Resultate können die Verfasser bestätigen. Im Ganzen ist zu den aufgezählten Arbeiten zu bemerken, dafs die Gase bei niedrigen Drucken leicht durch die von der Glaswand frei werdenden Gase, besonders Kohlensäure, verunreinigt werden können und dafs man für die Reinheit der untersuchten Gase nur einstehen kann, wenn man sie im Apparat selbst spectral untersucht. So machen es die Verfasser. Sie arbeiten mit zwei Mac Leod-Manometern, die durch eine Combination von Wasser- und Quecksilberluftpumpen sehr weit ausgepumpt und oft mit dem zu untersuchenden Gase gewaschen werden. Zwischen die Gasbürette und die Manometer ist ein Geifsler-Rohr eingeschaltet. Alle Theile des sehr complicirten Apparates sind mit einander verschmolzen. Die Kalibrationen aller Mefsapparate sind mit der bekannten Ramsay'schen Eleganz und Präcision ausgeführt. Das eine Manometer wird auf 130 bis 180° gebracht, das andere behält Zimmertemperatur. Sie werden gleichzeitig ausgepumpt und geschlossen; aus der Druckdifferenz nach dem Abkühlen berechnet sich der Ausdehnungscoëfficient. Die Brauchbarkeit der Mac Leod-Manometer wird eingehend studirt. Mit Wasserstoff erhält man vollkommen übereinstimmende, sichere Werthe, da er von den Glaswänden gar nicht absorbirt wird; Sauerstoff und Stickstoff sind weniger gut; mit Kohlensäure läfst sich bei geringen Drucken gar nicht arbeiten. Folgendes sind die Resultate: der Ausdehnungscoëfficient des Wasserstoffs ist bis 0,4 mm Druck normal, dann nimmt er ab und ist bei 0,1 mm $^1/_{297}$; derjenige von Sauerstoff ist bei 4 bis 5 mm Druck $^1/_{261}$, bei 2,5 mm $^1/_{250}$, bei 1,4 mm $^1/_{233}$, bei 0,7 mm läfst er sich nicht messen, bei noch geringeren Drucken beobachtet man keine Unregelmäfsigkeiten, sondern den Werth $^1/_{240}$. Der Ausdehnungs-

[1]) Phil. Mag. [5] 38, 301—327.

coëfficient für Stickstoff ist zwischen 5 und 1 mm constant $^1/_{304}$, bei 0,8 mm $^1/_{331}$, bei 0,6 mm $^1/_{343}$. Kohlensäure scheint sich ähnlich zu verhalten; genaue Versuche sind unmöglich. Die Abnahme der Ausdehnungscoëfficienten bei den kleinsten Drucken führt zu dem Schlufs, dafs ein gröfserer Theil der zugeführten Wärme als sonst in innere Energie umgesetzt wird. Dieser Umstand kann vielleicht zu den Phosphorescenzerscheinungen Anlafs geben. Sauerstoff kann, nach seinem spectralen Verhalten zu urtheilen, bei niederen Drucken in mehreren Modificationen existiren; vielleicht ist die Abnormität bei 0,7 mm so zu erklären. *W. A. R.*

E. H. Amagat. Ueber den inneren Druck in Gasen[1]. — Zieht man von der bei einer isothermen Volumänderung verbrauchten Arbeit die äufsere Arbeit ab, so bleibt für die innere Arbeit der Ausdruck $\left(T\frac{dp}{dt} - p\right)dv$ übrig. Den Klammerausdruck nennt der Verfasser (analog dem äufseren Druck p) den inneren Druck (π). Er berechnet aus seinen Versuchen die Werthe von π für Kohlensäure und Aethylen (0 bis 200°, Drucke bis 1000 Atm.) und für Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff und Luft (0 bis 100° bezw. bis 50°, Drucke bis 3000 Atm.). Die Werthe von π ändern sich nur wenig mit der Temperatur, da $\frac{dp}{dt}$ fast ausschliefslich vom Volumen abhängt. Für Sauerstoff, Luft und Stickstoff wächst π mit zunehmendem Druck bis zu einem Maximum, um dann für Sauerstoff langsam, für Stickstoff und Luft schneller zu sinken. Bei Wasserstoff wird das Maximum (16 Atm.) schon bei 400 Atm. erreicht, bei etwa 720 Atm. ist $\pi = 0$ und $\frac{1}{p}\frac{dp}{dt} = 0{,}00367$; bei höheren Drucken nimmt π und $\frac{1}{p}\frac{dp}{dt}$ immer stärker ab. Bei 720 Atm. ist das Volumen des Wasserstoffs 0,0021 des Volumens bei 0° und 1 Atm., also noch weit gröfser als die untere Grenze des Covolumens. *W. A. R.*

G. Bakker. Bemerkung über die Function a in der Zustandsgleichung von van der Waals[2]. — Der Verfasser formulirt die Resultate seiner thermodynamischen Betrachtungen selbst folgendermafsen: Die Function a in der Zustandsgleichung von van der Waals nimmt ab mit Erhöhung der Temperatur, um Null zu werden, wenn die specifischen Wärmen bei constantem Volumen

---

[1]) Compt. rend. **118**, 326—330. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. **14**, 664—670.

und constantem Druck Temperaturfunctionen oder Constanten geworden sind; die Curve, welche diese Function in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur darstellt, kehrt ihre convexe Seite der Temperaturaxe zu. Die Formel

$$a = a_0 e^{1 - \frac{T}{T_k}},$$

welche van der Waals für diese Function vorgeschlagen hat, genügt allen diesen Bedingungen. Dafs a bei gewöhnlichen Temperaturen für Wasserstoff vernachlässigt werden darf, ist wahrscheinlich eine Folge seiner niedrigen kritischen Temperatur. *W. A. R.*

P. de Heen und F.-V. Dwelshauvers-Dery. Vergleichung der von Amagat beobachteten und der nach der van der Waals'schen Formel berechneten Isothermen[1]. — Die Verfasser berechnen aus den Isothermen von Amagat für Kohlensäure die Werthe für a und v, indem sie das Mariotte'sche Gesetz für 198° und kleine Drucke als gültig annehmen und

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - v) = (P_0 V_0)_{198^0}$$

setzen. Sie finden $a = 0{,}0050017$ und $v = 0{,}001493$. Diese Werthe für a und v benutzen sie, um auch bei anderen Temperaturen den zu einem beobachteten Werth von V zugehörigen Werth von P zu finden. Berechnung und Beobachtung stimmen schlecht überein. Bei 30, 40 und 60° berechnen sich stets zu grofse Werthe von P. Das Maximum der Compressibilität zeigt sich in der berechneten Isotherme, aber es tritt bei zu hohen Drucken auf. Die Verfasser nehmen daher a und v als mit der Temperatur variabel an und berechnen die Werthe für jede Isotherme. Zwischen 30 und 258° ist der mittlere Temperaturcoëfficient, d. h. der Ausdehnungscoëfficient des Moleküls selbst, 0,001, also dem Dilatationscoëfficienten der Flüssigkeiten sehr naheliegend. Die mit den variablen Werthen von a und v berechneten Isothermen schliefsen sich den gefundenen besser an. Für Drucke oberhalb des Compressionsmaximums ist die Uebereinstimmung sehr gut. Unterhalb findet man zu grofse Werthe von P. Bei Temperaturen unter der kritischen haben die berechneten Isothermen die Form eines ≀, die sich oberhalb der kritischen Temperatur immer mehr abschleift. Man müfste, um die Beobachtungen getreu wiederzugeben, in die van der Waals'sche Gleichung ein drittes, die innere Condensation des Gases darstellendes Glied einfügen, das bei höheren Drucken zu vernach-

[1]) Belg. Acad. Bull. [3] 28, 46—47.

lässigen ist. Die Formel würde aber dann ihren theoretischen Werth einbüſsen. *W. A. R.*

William Sutherland. Die Anziehung ungleicher Moleküle. I. Die Diffusion von Gasen[1]). — Die gegenseitige Anziehung zweier ungleichartiger Molekeln ist das geometrische Mittel der Anziehungen entsprechender gleicher Molekeln im gleichen Abstand von einander. In früheren Arbeiten hat der Verfasser gezeigt, daſs man die Anziehung der Molekeln bei der inneren Reibung und der Diffusion keineswegs vernachlässigen kann. Verfasser recapitulirt die Theorien, die Stefan, O. E. Meyer und Tait über die Gasdiffusion entwickelt haben. Er giebt wie Maxwell der von Stefan den Vorzug. Stefan hat seine Theorie auf das Problem der Verdampfung angewendet und durch seine und Winkelmann's Versuche bestätigt gefunden. Der Verfasser corrigirt die Stefan'sche Diffusionstheorie, die kraftlose Molekeln voraussetzt, bezüglich der Attraction der Molekeln, indem er den Diffusionscoëfficienten durch $1 + \frac{{}_1C_2}{T}$ dividirt. ${}_1C_2$ ist ein Maſs für die potentielle Energie der sich berührenden Molekeln. Verfasser prüft die corrigirte Formel an Versuchen von Loschmidt und von von Obermayer, die Gase untersucht haben, und von Winkelmann, der mit Dämpfen und Gasen gearbeitet hat. Die Werthe von ${}_1C_2$ werden für verschiedene Gase und Dämpfe berechnet und aus der corrigirten Formel die Werthe für die Diffusionscoëfficienten bei 0° abgeleitet. Die uncorrigirte Stefan'sche Formel giebt, zufällig, für manche Temperaturen die beobachteten Werthe, weil man zwei sich compensirende Fehler beging. Die Anziehung der Molekeln wurde vernachlässigt und die zusammenstossenden Molekeln als ganz elastisch angenommen. *W. A. R.*

William Ramsay. Der Durchgang von Wasserstoff durch eine Scheidewand aus Palladium und der Druck, den er erzeugt[2]). — Der benutzte Apparat erlaubte, bei constanter hoher Temperatur eine Palladiumzelle mit einem beliebigen Gas anzufüllen und auſsen mit reinem Wasserstoff oder einem Gasgemisch zu umgeben; der durch den Durchgang des Wasserstoffs in der Zelle entstehende Ueberdruck wurde auf $^1/_{10}$ mm genau gemessen. Der Wasserstoff im Inneren übt, wenn Gleichgewicht eingetreten ist, einen geringeren Druck aus, als der äuſsere Wasserstoff. Das Verhältniſs der beiden Drucke ist bei 280 bis 335° dasselbe (ca. 0,9). Verdünnt man den äuſseren Wasserstoff mit Stickstoff, so

[1]) Phil. Mag. [5] 38, 1—19. — [2]) Daselbst, S. 206—218.

steigt das Verhältnifs. Füllt man die Zelle statt mit Stickstoff oder Luft mit Kohlensäure, Kohlenoxyd oder Cyan, so steigt das Verhältnifs ebenfalls (auf 0,95 bis 0,97). Bei den Versuchstemperaturen kann der Palladiumwasserstoff nicht mehr existiren. Eine Erklärung des Phänomens ist also schwer zu geben. Der durchgegangene Wasserstoff reducirt Stickoxyde, gewöhnlicher Wasserstoff ist bei derselben Temperatur nicht dazu fähig. Das Palladium mufs also, auch bei Temperaturen, wo der Palladiumwasserstoff nicht mehr beständig ist, eine solche Anziehungskraft auf den Wasserstoff ausüben, dafs das Molekül aufgespalten wird. Dafs der Druck des Wasserstoffs im Inneren der Zelle den äufseren Druck nicht erreicht, kann seinen Grund in der Anwesenheit des Stickstoffs im Inneren des Gefäfses haben; denn wenn sich aufsen und innen Stickstoff befindet, wächst das Verhältnifs zwischen den beiden Wasserstoffconcentrationen. Es sei bemerkt, dafs man den Wasserstoffgehalt von Gasgemischen, wie Leuchtgas, aus dem Druck des durchgegangenen Gases ableiten kann. *W. A. R.*

C. Schall. Zur Dampfdichtebestimmung und über ein Verfahren, ohne Luft- oder Wasserluftpumpe zu evacuiren [1]). — Verfasser hatte [2]) einen Apparat zur Dampfdichtebestimmung bei erniedrigtem Druck beschrieben. Es wird die Druckzunahme, die die zu untersuchende Substanz beim Vergasen hervorruft, mit derjenigen verglichen, welche durch Zersetzen einer gewogenen Menge Bicarbonat mit Säure entsteht. Verfasser hat den Apparat verbessert, indem das Zersetzungsgefäfs an die zum Manometer führende Capillare fest angeschmolzen ist. Kann man den Apparat nicht auf dem gewöhnlichen Wege evacuiren, so verbindet man ihn mittelst eines Bunsen-Ventils mit einer verschliefsbaren Blechflache, in welcher Wasser kocht. Aus dieser wird durch das Kochen die Luft ausgetrieben, kühlt man sie nach dem Verschliefsen ab, so saugt sie die Luft aus dem Dampfdichteapparate heraus; eventuell wiederholt man die Procedur. *W. A. R.*

C. Puschl. Aktinische Wärmetheorie und chemische Aequivalenz [3]). — Verfasser nimmt für die meisten gasförmigen Elemente an, dafs die Atome, trotzdem ihnen eine innere Structur eigen ist, nur an den Aufsenflächen mit dem sie umspülenden Aether in Berührung sind. Solche Körper nennt der Verfasser thermisch einfach. An den Aufsenseiten werden die meisten Wärmestrahlen reflectirt, die hin- und hergeworfene Strahlenmenge macht in der

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 50, 87—88. — [2]) JB. f. 1892, S. 134 ff. — [3]) Wien. Akad. Ber. 103, II a, 809—831.

Hauptsache die Wärmemenge des Körpers aus. Gewichtsmengen mit gleich viel Atomaufsenflächen sind thermisch äquivalent. Thermisches Aequivalentgewicht $\times$ specifische Strahlenwärme ist für alle Körper gleich. Für ein thermisch einfaches Gas ist der Idealwerth von $\frac{c_p}{c_v} = 1{,}4$. Besteht ein Körper nicht direct aus Atomen, sondern aus Molekeln, so spielen bei der Wärmestrahlung auch die Innenflächen eine Rolle (thermisch zusammengesetzte Stoffe). Chemisch zusammengesetzte Gase können thermisch einfach, also direct aus Atomen aufgebaut sein, chemisch einfache können thermisch zusammengesetzt sein. Aus $\frac{c_p}{c_v}$ läfst sich das Verhältnifs von Aufsen- und Innenflächen berechnen. Für thermisch einfache und zusammengesetzte Gase gilt Folgendes: Die thermischen Aequivalentgewichte zweier Gase verhalten sich wie die Dichten, sind also auch chemisch äquivalent. Das gilt auch für feste Stoffe (Gesetz von Dulong und Petit). Das Aequivalentgewicht einer Verbindung ist gleich der halben Summe der verbundenen Aequivalentgewichte. Es giebt wahrscheinlich keinen Grundstoff, welcher ohne Vergröfserung seines Aequivalentgewichtes aus dem festen oder flüssigen Zustande in die Gasform übergehen kann. Einatomige Gase im Sinne der kinetischen Energie giebt es nicht. Jedes Element ändert bei seiner chemischen Verbindung mit einem anderen seine innere Atomstructur. *W. A. R.*

E. Matthias. Directe experimentelle Bestimmung der specifischen Wärme des gesättigten Dampfes und der inneren Verdampfungswärmen [1]). — Das Gewicht des SO_2-Dampfes P, der bei t^0 ein gegebenes, ein für alle Mal gefülltes Gefäfs anfüllt, sei bekannt, ebenso die Menge flüssiger schwefliger Säure p, welche bei ϑ^0 $(< t^0)$ im Gefäfs vorhanden ist, und die innere Verdampfungswärme ϱ bei ϑ^0. Um das Gemisch von Dampf und Flüssigkeit von ϑ^0 in Dampf von t^0 überzuführen, mufs man die Wärmemenge Q zuführen. Man schlägt folgende beiden Wege ein: 1. Man verdampft p g Flüssigkeit bei ϑ^0 und hat P g gesättigten Dampf vom specifischen Volumen u'; diese P g bringt man auf t^0 und hält sie dabei fortwährend gesättigt. Bedeutet ε das mechanische Wärmeäquivalent, so ist:

$$Q = p\varrho + P y'^{t}_{\vartheta} - \frac{P}{\varepsilon}\int_{\vartheta}^{t} p\,d u'.$$

[1]) Compt. rend. 119, 849—852.

Man erhält aus der Bestimmung von $Q\ y_\vartheta^t$ die specifische Wärme des Gases zwischen ϑ^0 und t^0. 2. Man bringt p g Flüssigkeit und $P - p$ g gesättigten Dampf von ϑ^0 auf t^0 und verdampft die Flüssigkeit bei t^0. In der Gleichung:

$$Q = p\varrho' + p x_\vartheta^t + (P - p) y_\vartheta^t - \frac{p}{\varepsilon}\int_\vartheta^t p\,du - \frac{P-p}{\varepsilon}\int_\vartheta^t p\,du'$$

ist nur ϱ' unbekannt; x_ϑ^t, die specifische Wärme der Flüssigkeit zwischen ϑ^0 und t^0, hat Verfasser früher bestimmt [1]), u und u', die specifischen Volumina des Dampfes, sind bekannt. Verfasser findet auf diese Weise:

t^0	y_{20}^t Cal.	ϱ_t' Cal.	t^0	y_{20}^t Cal.	ϱ_t' Cal.
155,80	−41,72	+ 4,75	144,08	−33,52	+20,49
155,45	−39,60	+ 8,03	137,70	−31,67	+24,64
153,80	−39,76	+ 9,41	128,00	−31,17	+27,65
151,85	−37,70	+12,67	121,00	−32,82	+27,72
147,80	−34,48	+17,95	102,65	−29,20	+35,51

Die Curve $y = f(t)$ wird discutirt. Für die kritische Temperatur (156°) strebt die specifische Wärme des gesättigten Dampfes dem Werthe $-\infty$ zu, die innere Verdampfungswärme dem Werthe 0. Die Curve $y = f(t)$ hat ein Minimum bei 116° (erster Umkehrpunkt), ein Maximum bei 132,5° (zweiter Umkehrpunkt), einen Wendepunkt bei 124°, der Temperatur der gröfsten specifischen Wärme des gesättigten Dampfes. *W. A. R.*

J. Joly. Die specifischen Wärmen von Gasen bei constantem Volumen. Zweiter Theil. Kohlendioxyd [2]). — Verfasser führt die 1891 angefangenen Versuche [3]) mit Kohlendioxyd von gröfserer Dichte (von 0,0377 an aufwärts) weiter. Er arbeitet mit zwei Kupferkugeln, deren eine das Gas enthält, in einem Differentialwasserdampfcalorimeter. Die specifischen Wärmen beziehen sich auf das Temperaturintervall 12 bis 100°. Die gröfste Dichte, bei welcher noch keine Verflüssigung auftrat, ist 0,1444. Die specifischen Wärmen werden durch folgende empirische Gleichung gut wiedergegeben, wo ϱ die Dichte bedeutet:

$$C_{v\,(12-100^0)} = 0{,}1650 + 0{,}2125\,\varrho + 0{,}3400\,\varrho^2.$$

[1]) Compt. rend. 119, 404—407. — [2]) Proc. Roy. Soc. 55, 390—391. — [3]) JB. f. 1891, S. 231.

Für die im ersten Theile untersuchten Gase von geringerer Dichte hatte die lineare Formel genügt:

$$C_{v\,(12-100^0)} = 0{,}16577 + 0{,}2064\,\varrho. \qquad \textit{W. A. R.}$$

J. Joly. Die specifischen Wärmen von Gasen bei constantem Volumen. Dritter Theil. Die specifische Wärme von Kohlendioxyd als Function der Temperatur[1]). — Es wird Kohlendioxyd von der Dichte 0,0456, 0,0800, 0,1240, 0,1800 und 0,1973 zwischen 100° einerseits und Zimmertemperatur, 35, 56 und 78° andererseits untersucht. Bei Zimmertemperatur tritt in den Gasen von den drei gröſsten Dichten Flüssigkeit auf und complicirt das Phänomen. Verfasser zeichnet und discutirt folgendes Diagramm: Abscisse = Anfangstemperatur, Ordinate = die durch die Wärmecapacität des Gases condensirte Wassermenge. Für die beiden verdünntesten Gase erhält man gerade Linien; die specifische Wärme ist also constant. Für die stärker verdichteten Gase fällt die specifische Wärme mit steigender Temperatur, wird aber für die höheren Temperaturen fast constant. Das lieſs sich nach der Zustandsgleichung für Kohlensäure voraussagen; doch ist die quantitative Uebereinstimmung zwischen Theorie und Experiment nicht sehr gut. *W. A. R.*

P. de Heen. Bestimmung des Einflusses des Druckes auf die specifische Wärme, unterhalb und oberhalb der kritischen Temperatur[2]). Verfasser bestimmt die Dichten und specifischen Wärmen von Wasser, Aether und Amylen bei Temperaturen zwischen 100 und 300° und Drucken zwischen 50 und 300 Atm. Er benutzt einen stählernen Recipienten von ca. 29 ccm Inhalt. Die specifischen Wärmen werden aus der Zeit abgeleitet, in der sich das von einem Vacuummantel umgebene Gefäſs um 50° erwärmt. Der Apparat wird mit Wasser geaicht, wobei die Formel von Regnault: $c = 1 + 0{,}00004\,t + 0{,}0000009\,t^2$ bis 300° als gültig angenommen wird:

	Dichte des *Wassers*			Dichte des *Aethers*			
	100 Atm.	200 Atm.	300 Atm.	50 Atm.	100 Atm.	200 Atm.	300 Atm.
100°	0,981	0,984	0,987	0,649	0,659	0,669	0,688
150	0,935	0,938	0,942	0,572	0,617	0,596	0,665
200	0,879	0,886	0,893	0,481	0,523	0,557	0,582
250	0,813	0,823	0,830	0,349	0,432	0,494	0,531
300	0,729	0,740	0,757	0,167	0,324	0,428	0,479

[1]) Proc. Roy. Soc. 55, 392—393. — [2]) Belg. Acad. Bull. [3] 27, 232—240.

	Dichte des *Amylens*	
	50 Atm.	300 Atm.
100°	0,551	0,595
150	0,499	0,554
200	0,432	0,512
250	0,334	0,470
300	0,212	0,428

	Specifische Wärme des *Aethers*			Specifische Wärme des *Amylens*	
	50 Atm.	100 Atm.	300 Atm.	50 Atm.	300 Atm.
150—200°	1,128	1,041	0,976	1,019	0,889
200—250	1,277	1,021	0,961	1,170	0,964
250—300	0,940	0,669	0,605	0,973	0,718

Die specifischen Wärmen der Flüssigkeiten nehmen in der Nähe der kritischen Temperaturen mit steigendem Druck ab. — Für ein ideales Gas ist die specifische Wärme vom Druck unabhängig, für den Wasserstoff nimmt sie mit steigendem Druck ab, für die anderen Gase nimmt sie zu, für die Flüssigkeiten ist sie anfangs ziemlich constant, steigt dann mit steigendem Druck, um bei weiterem Steigen von einer bestimmten Grenze an abzunehmen. *W. A. R.*

P. de Heen. Experimenteller Beweis für den rein zufälligen Charakter des kritischen Zustandes [1]). — Der Gesammtdruck, unter dem die Flüssigkeitsmolekeln stehen, $(-P)$, setzt sich aus der Kraft k, die die Molekeln von einander zu entfernen strebt, dem inneren Druck π, dem Dampfdruck h und dem äufseren Druck p, die alle in der entgegengesetzten Richtung wirken, zusammen. Dafs die Resultante P negativ sein kann, hat Berthelot experimentell gezeigt (negativer Druck). Verfasser discutirt an der Hand von Diagrammen die Veränderungen des Volumens mit dem Druck unterhalb und oberhalb der kritischen Temperatur. Unterhalb derselben braucht man keinen äufseren Druck anzuwenden, um die Verdampfung zu verhindern, man kann sogar einen negativen Druck, einen Zug, einwirken lassen; bei der kritischen Temperatur ist zu demselben Zweck kein äufserer Druck nothwendig; oberhalb genügt ein geringer positiver Druck. Das letztere zeigt der Verfasser am Amylen (Siedepunkt bei normalem Druck 35°, kritische Temperatur 201°, kritischer Druck etwa

[1]) Belg. Acad. Bull. [3] 27, 348—354.

38 Atm.). Die Substanz wurde in einem engen Rohr erhitzt, über ihr stand Quecksilber; das Rohr war mit einer Cailletet'schen Druckpumpe verbunden. Unter 5 Atm. Druck konnte die Flüssigkeit, ohne die kritischen Erscheinungen zu zeigen, auf 350° erhitzt werden. Die Compressibilität war auch oberhalb der kritischen Temperatur gering. Bildete sich zufällig Dampf, so erhielt man die gewöhnlichen kritischen Erscheinungen. Bei einem Versuche rifs die Quecksilbersäule und ein Theil des Amylens bildete Dampf, der andere nicht. Der kritische Zustand stellt also kein homogenes Gemisch von Flüssigkeits- und Gasmolekeln (molécules liquidogéniques et gazogéniques) dar, sondern wenn man, was nur in einem ganz luftfreien Apparate möglich ist, die Gasbildung verhindert, besteht die Substanz auch oberhalb der kritischen Temperatur nur aus Flüssigkeitsmolekeln. Erst bei viel höherer Temperatur — der Verfasser schätzt sie auf 800 bis 900° — sind alle Molekeln, die die Flüssigkeit bilden, dissociirt. Der Zustand einer Flüssigkeit ist also nicht durch Druck und Volumen allein definirt, da bei der kritischen Temperatur das Volumen unter dem Druck Null zwischen 1 und ∞ liegen kann. *W. A. R.*

P. de Heen. Bestimmung der Volumina von Flüssigkeit und Gas oberhalb der kritischen Temperatur[1]). — Zeichnet man für einen gegebenen Druck das Temperaturdruckdiagramm, so erhält man unter dem kritischen Druck für Flüssigkeit und Gas zwei distincte Zweige, die sich oberhalb des kritischen Drucks einander nähern. Denn die für das Gas geltende Curve flacht sich ab, weil das Gas im Stande ist, Flüssigkeitsmolekeln in jedem Verhältnifs aufzulösen. Aus der „inneren Verdampfung" wird eine „äufsere". Verfasser giebt die Volumina von Aethyläther zwischen 100 und 350° für 50, 70 und 100 Atm. Die kritische Temperatur ist ca. 190°, der kritische Druck ca. 40 Atm. Er hat die Volumina bei Gegenwart von Dampf und bei Abwesenheit von Dampf bestimmt und erhält so für jeden Druck zwei Curven, die bei höherem Druck einander näher liegen als bei niedrigeren Drucken. Bei noch stärkeren Drucken werden sie wahrscheinlich zusammenfallen. Die Curve für die Flüssigkeit bei 50 Atm. Druck steigt für höhere Temperaturen stärker an als die für das Gas. Der Schnittpunkt mufs bei etwa 360° liegen. Oberhalb 360° würde die Dichte der Flüssigkeit kleiner sein als die des Gases! *W. A. R.*

P. de Heen. Notiz über den flüssigen und gasförmigen Zustand[2]). — Bedeutet P den äufseren, π den inneren Druck, K

---

[1]) Belg. Acad. Bull. [3] 27, 580—586. — [2]) Daselbst, S. 885—888.

die Kraft, welche die Molekeln von einander entfernen will, so gilt nach van der Waals für Flüssigkeiten und Gase $P = K - \pi$. Verfasser nennt P den vom Gas selbst ausgeübten Druck. Dann gilt für Gase, wie vorher, $P = K - \pi$; für Flüssigkeiten aber hat man andere Werthe einzusetzen und P_1 wird negativ $-P_1 = K_1 - \pi_1$, denn $K_1 < \pi_1$. Beim kritischen Punkt wird $P_1 = 0$, beim absoluten Nullpunkt $P = 0$. Im einen Fall kommen die Flüssigkeits-, im anderen die Gasmolekeln zur gegenseitigen Berührung. Uebt man auf das Gas einen äufseren Druck h aus, so hat man $-P_1 = K_1 - (\pi_1 + h)$. Je gröfser man also h macht, desto höher liegt die Temperatur, für welche $-P_1 = 0$ ist. Ist h gleich dem kritischen Druck, so wird P bei der kritischen Temperatur $= 0$. Ist nur Flüssigkeit vorhanden, so kann man durch Erhöhung von h P_1 auch oberhalb der kritischen Temperatur negativ halten, wie Verfasser experimentell gezeigt hat.

W. A. R.

James Chappuis. Ueber eine neue Methode, die kritischen Temperaturen zu bestimmen; mittelst des kritischen Brechungsindex[1]). — Der Verfasser bestimmt mittelst der Jamin'schen Interferenzmethode die Brechungsindices von Kohlensäure in der Nähe der kritischen Temperatur. Bezüglich der Einzelheiten der Versuchsanordnung sei auf das Original verwiesen. Bei langsam sinkender Temperatur erhält man sehr scharfe Interferenzbilder. Der Brechungsindex, der von 35 bis 31,4° constant bleibt, zeigt bei 31,99 bis 31,41° plötzlich ein starkes Ansteigen. 31,40° ist folglich die kritische Temperatur der Kohlensäure (Amagat fand 31,35°). Die Methode ist die einzige, mit der man bequem bis zur kritischen Temperatur selbst und über sie hinaus arbeiten kann.

W. A. R.

K. Wesendonck. Einige Versuche über das Verhalten der Kohlensäure bei der kritischen Temperatur[2]). — Oberhalb der Temperatur, bei welcher der Meniscus der flüssigen Kohlensäure verschwindet, beobachtet der Verfasser im Gasraum eine nebelartige Trübung. Homogenität tritt erst bei höherer Temperatur ein. Die Inhomogenität kann bei constanter Temperatur stundenlang beobachtet werden. Der Verfasser definirt danach die kritische Temperatur nicht als diejenige, bei welcher Homogenität eintritt, sondern als diejenige, bei welcher die Materie die Fähigkeit verliert, sich als zusammenhängende, durch einen Meniscus begrenzte Masse abzuscheiden. Einen gewissen Zusammenhang bewahrt die

---

[1]) Compt. rend. **118**, 976—977. — [2]) Naturw. Rundsch. **9**, 209—212.

Flüssigkeit noch oberhalb der kritischen Temperatur, wenn sie in *Ruhe* bleibt. *W. A. R.*

W. Ramsay. Ueber den kritischen Zustand[1]). — Die Ansicht, dafs Flüssigkeit und Dampf beim kritischen Punkt noch nicht einheitlich in einander übergehen, ist irrig. Die irreführenden Erscheinungen (s. z. B. vorst. Arbeit von Wesendonck) sind durch Verunreinigungen, meistens Luft, und durch Schwankungen der Versuchstemperatur hervorgerufen. Der Verfasser beschreibt ausführlich, wie man ein Rohr von geeigneter Gestalt mit ganz reinem, luftfreiem Aether füllen und ganz gleichmäfsig erwärmen kann, so dafs man die kritischen Erscheinungen rein erhält. So lange noch Flüssigkeitsnebel auftreten, ist der kritische Punkt noch nicht erreicht. *W. A. R.*

K. Wesendonck. Ueber den kritischen Zustand[2]). — Im Wesentlichen wiederholte, detaillirte Beschreibung seiner Versuche mit einem flüssige Kohlensäure enthaltenden Glasrohr (s. obiges Ref.). Oberhalb der Temperatur, bei welcher beim Abkühlen der Meniscus wieder erscheint, beim Erwärmen der an Stelle des Meniscus gebildete Nebel eben verschwindet, beobachtet der Verfasser, wenn er die Röhre umkehrt, einen bläulichen Nebel, der erst oberhalb 31,7° verschwindet. Noch bei 32° kann man beim Umkehren ein eigenthümliches Perlen, also eine Inhomogenität, in der Röhre wahrnehmen. Es ist die Frage, ob man die kritische Temperatur der Kohlensäure höher als bisher ansetzen oder dem feinen Nebel einen anderen molekularen Bau als der Flüssigkeit zuschreiben soll. *W. A. R.*

Giulio Zambiasi. Das Gesetz der correspondirenden Zustände und die Methoden für die Messung der kritischen Elemente[3]). — Dafs das Gesetz von den correspondirenden Zuständen nicht allgemein, sondern nur für Gruppen von Körpern gilt, hat seinen Grund in der Unbestimmtheit der Mefsmethoden und der daraus entspringenden Discrepanz in den Experimentaldaten. Verfasser will untersuchen, welches Volumen eine bestimmte Menge Aether haben mufs, wenn man die kritischen Daten messen will und an welcher Erscheinung man den kritischen Punkt sicher erkennt. Zur Beantwortung der ersten Frage untersucht der Verfasser verschiedene Mengen Aether in grofsen Natterer-Röhren, von denen eine das Volumen zu reguliren erlaubte. Er mifst katheto-

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 14, 486—490. — [2]) Daselbst 15, 262—266. — [3]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 3, II, 184—190.

metrisch das Verhältnifs vom Flüssigkeits- und Dampfvolumen. Das maximale Verhältnifs, für welches der Meniscus noch verschwindet, findet er zu 0,77. Amagat hat 0,8 angegeben. Dies Verhältnifs schlägt er als Grundlage für die Messungen der kritischen Elemente und für den Vergleich zwischen den Werthen verschiedener Körper vor. Die Discussion der Versuche des Verfassers entzieht sich einer kurzen Wiedergabe. *W. A. R.*

Sydney Young. Bemerkung über van der Waals' Verallgemeinerungen, die „correspondirenden" Temperaturen, Drucke und Volumina betreffend [1]). — Verfasser hat 1892 [2]) die absoluten Temperaturen und Molekularvolumina von elf Substanzen mit denen des Fluorbenzols bei correspondirenden Drucken verglichen. Die correspondirenden Temperaturen und Volumina für beide Aggregatzustände, die sich besser zum Vergleich geeignet hätten, waren damals nicht genau genug bekannt. Verfasser hat diese Daten nach der Methode von Cailletet und Matthias neu berechnet und führt die consequente Vergleichung der Werthe für Fluorbenzol, Benzol und die anderen Monohalogenderivate, Zinn- und Kohlenstofftetrachlorid, Aether, Essigsäure, zehn niedrige Ester und die drei niedrigsten Alkohole durch. Bei dieser wie bei der früheren Vergleichung kann man die Substanzen in vier Gruppen theilen: 1. Benzol und Derivate, die beiden Tetrachloride und Aether; 2. die drei Alkohole, von denen der Methylalkohol etwas anomal ist; 3. Essigsäure; 4. die zehn Ester. Für die Verhältnisse der zu correspondirenden Drucken gehörigen absoluten Temperaturen zur absoluten kritischen Temperatur hat Gruppe 1 die niedrigsten Werthe, dann kommen die Ester, für welche die Werthe etwas mit dem Molekulargewicht ansteigen, im engen Anschlufs daran die Kohlensäure und mit erheblich höheren Werthen die Alkohole. Die Verhältnisse der zu correspondirenden Drucken gehörigen Flüssigkeitsvolumina zu den kritischen variiren nur wenig von einer Substanz zur anderen. Für die höheren Drucke giebt der Methylalkohol zu niedrige Werthe. Betrachtet man die Werthe für die correspondirenden Dampfvolumina, so zeigt Methylalkohol, namentlich bei niedrigen Drucken, zu hohe Zahlen, dann kommen die anderen Alkohole, die Ester, Gruppe 1 und mit zu niedrigen Zahlen die Essigsäure, wohl weil bei kleineren Drucken auch im Dampf complexe Molekeln vorhanden sind. Zu demselben Schlufs waren Ramsay und Shields auf ganz anderem Wege gekommen. Seien für zwei

[1]) Phil. Mag. [5] 37, 1—8. — [2]) Daselbst 33, 153—185.

Substanzen v und v' die Molekularvolumina der gesättigten Dämpfe, V und V' die Molekularvolumina der Flüssigkeiten, T und T' die absoluten Siedepunkte bei den correspondirenden Drucken p und p', so müfste nach van der Waals $\frac{v}{v'} = \frac{V}{V'} = \frac{T}{T'} \times \frac{p}{p'}$ sein und beim kritischen Punkt müfste $\frac{P.V}{T}$ für alle Substanzen denselben Werth haben, ebenso das Verhältnifs der thatsächlichen zur theoretischen Dichte. Auch hier kann man die vier Gruppen deutlich erkennen:

	$\frac{P.V}{T}$	$\frac{D}{D'}$		$\frac{P.V}{T}$	$\frac{D}{D'}$		$\frac{P.V}{T}$	$\frac{D}{D'}$
C_6H_5F .	16390	3,79	CH_3OH . .	13750	4,52	CH_3OOCH . .	15840	3,93
C_6H_5Cl .	16380	3,77	C_2H_5OH .	15470	4,02	C_2H_5OOCH . .	15990	3,88
C_6H_5Br .	16270	3,80	C_3H_7OH .	15460	4,02	CH_3OOCCH_3 .	15750	3,94
C_6H_5J .	16360	3,78				C_3H_7OOCH . .	16070	3,87
C_6H_6 . .	16610	3,71	CH_3COOH	12440	5,00	$C_2H_5OOCCH_3$.	15730	3,95
CCl_4 . .	16940	3,65				$CH_3OOCC_2H_5$.	15920	3,90
$SnCl_4$ . .	16630	3,76				$C_3H_7OOCCH_3$.	15760	3,94
$(C_2H_5)_2O$	16290	3,83				$C_2H_5COOC_2H_5$.	15830	3,92
						$CH_3OOCC_3H_7$.	15900	3,90
						$CH_3OOCC_3H_7$-iso	16070	3,87

W. A. R.

K. D. Kraevitch. Ein Näherungsgesetz über die Aenderung des Druckes gesättigter Dämpfe [1]). — Verfasser setzt voraus, dafs der gesättigte Dampf bei der absoluten Temperatur T_0 dem Boyle-Gay Lussac'schen Gesetz genau gehorcht, bei der Temperatur T approximativ, dafs die Differenz zwischen den specifischen Wärmen von Flüssigkeit und Dampf $(c - c_1)$ von der Temperatur unabhängig ist, dafs der Ausdehnungscoëfficient der Flüssigkeit ganz und ihr specifisches Volumen relativ zu demjenigen ihres Dampfes vernachlässigt werden kann. Wenn alle Voraussetzungen erfüllt sind, was z. B. bei den verflüssigten Gasen nicht der Fall ist, gilt die Gleichung:

$$log_{10} \frac{p}{p_1} = - \frac{c - c_1}{AD} \left(log_{10} \frac{T}{T_0} - m \frac{T - T_0}{T} \right) + \frac{m\, r_0}{AD} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right);$$

A ist das mechanische Wärmeäquivalent, D die Gasconstante, m der Modulus des Brigg'schen Systems 2,3026, r_0 die latente

[1]) Phil. Mag. [5] **37**, 38—89.

Verdampfungswärme der Temperatur bei T_0. In der Folge vereinfacht der Verfasser die Gleichung; nach einigen Vernachlässigungen kann sie in die Formeln von Roche und Bertrand übergeführt werden. $c - c_1$ und r_0 entnimmt man besser nicht aus calorimetrischen Messungen, sondern leitet sie aus schon bekannten Dampfdrucken ab. Dazu giebt der Verfasser zwei Methoden an, die aber nach einer kritischen Bemerkung von Geo. Fras. Fitzgerald zu der Arbeit des Verfassers nicht von einander unabhängig sind. Verfasser hält seine Formel für besser fundirt und genauer als alle empirischen Interpolationsformeln. Sie wird ausführlich discutirt und auf viele Substanzen angewendet. Die Uebereinstimmung der gefundenen und berechneten Dampfdrucke ist nur in der Nähe von T_0 und der zur Berechnung von $c - c_1$ und r_0 benutzten Temperaturen gut. Die berechneten Werthe von $c - c_1$ und r_0 stimmen mit den calorimetrisch gefundenen meist nicht sehr gut. *W. A. R.*

Sydney Young. Der Einfluſs der relativen Volumina von Flüssigkeit und Dampf auf den Dampfdruck der Flüssigkeit bei constanter Temperatur [1]). — Batelli hatte die Meinung ausgesprochen, daſs der Dampfdruck einer reinen Flüssigkeit um so gröſser ist, je kleiner der Dampfraum ist. Verfasser weist nach, daſs eine kleine Menge Luft im Dampfraume oder Schwankungen in der Versuchstemperatur die von Batelli beobachteten und irrig interpretirten Phänomene hervorrufen können. Verfasser hat Versuche mit ganz reinem Isopentan und ganz reinen Heizflüssigkeiten angestellt. Bei 90° schwankte der Dampfdruck nur zwischen 4277 und 4286 mm, wenn das Verhältniſs zwischen Dampfraum und Flüssigkeitsraum von 0,2 auf 1,7 stieg. Bei 140° variirte die letztere Gröſse zwischen 0,02 und 310,0 und die entsprechenden Dampfdrucke waren 11636 und 11632 mm! *W. A. R.*

Georg W. A. Kahlbaum. Studien über Dampfspannkraftsmessungen. Erste Abtheilung [2]). — Es werden die Dampfspannungen der wichtigsten Fettsäuren untersucht. Zwischen den früheren Beobachtungen von Kahlbaum und von Landolt, die nach der dynamischen bezw. der statischen Methode erhalten waren, zeigen sich beträchtliche und regelmäſsige Abweichungen der Art, daſs mit der dynamischen Methode stets höhere Temperaturen beobachtet wurden. Wenn bei dieser Methode Molekeln aus dem Inneren der Flüssigkeit vergast werden, sind gröſsere

---

[1]) Phil. Mag. [5] **38**, 569—572. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. **13**, 14—55; Arch. ph. nat. **31**, 49—67, 133—163.

Cohäsionskräfte zu überwinden, als beim alleinigen Verdampfen von der Oberfläche her, so dafs der beobachtete Temperaturunterschied erklärlich wäre. Thatsächlich aber findet auch bei der dynamischen Methode Vergasung nur an Oberflächen (Luftbläschen und Staubtheilchen im Inneren der Flüssigkeit) statt, so dafs praktisch kein Unterschied zwischen den nach beiden Methoden erhaltenen Zahlen bestehen dürfte. Die Richtigkeit dieser Ansicht weist der Verfasser an mehreren Versuchsreihen mit Wasser und Quecksilber nach. Die von Landolt benutzten Säuren waren nicht ganz wasserfrei. Wasser erhöht die Spannung der Säure um so mehr, je gröfser ihr Molekulargewicht ist (Konowalow) und je niedriger ihre Tension ist. Aufserdem befand sich stets etwas Luft in der Vacuumkammer. Beide Fehler traten in geringerem Mafse auch bei den statischen Versuchen des Verfassers auf, so dafs keine genaue Uebereinstimmung zwischen den nach der dynamischen und den nach der statischen Methode erhaltenen Daten zu erzielen war. Der Verfasser stellt daher die definitiven Messungen nach der dynamischen Methode an. Die Einzelheiten der Versuchsanordnung und das vollständige Versuchsmaterial findet sich in der ausführlichen Publication (Basel, Benno Schwabe's Verlag, 1893) angegeben. In der Zeitschrift sind von S. 33 bis 45 die Resultate für die Normalsäuren bis zur Caprinsäure zusammengestellt, von S. 45 bis 49 die Resultate für die Isosäuren bis zur Isocapronsäure. Zum Schlufs finden sich einige Messungen mit wässeriger Ameisen- und Essigsäure und mit molekularen Gemengen verschiedener Säuren. Volta-Dalton's Gesetz hat für die homologen Fettsäuren ebenso wenig Geltung wie für die fetten Alkohole. *W. A. R.*

Ulrich Dühring. Prioritätsreclamation gegenüber Herren E. Colot und S. Young, betreffend das Gesetz der correspondirenden Siedetemperaturen[1]). — Das von Colot[2]) aufgestellte Gesetz, dafs zwischen den correspondirenden Temperaturen der gesättigten Dämpfe zweier Flüssigkeiten, t und ϑ, die Beziehung besteht: $t = A\vartheta + B$, wo A und B Constanten sind, ist bereits 1878 und 1880[3]) vom Verfasser aufgestellt und ausführlicher an den vorliegenden Experimentaldaten verificirt worden. Eine ähnliche Reclamation ist bereits 1880 de Mondesir gegenüber nöthig gewesen. S. Young hält[4]) eine seiner 1885 zusammen mit Ramsay aufgestellten Annäherungsformeln für besser (und

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 13, 492—499. — [2]) JB. f. 1892, S. 174. — [3]) Ann. Phys. 11, 164. — [4]) Zeitschr. physik. Chem. 11, 285.

älter) als die Formulirung von Colot (bezw. von Dühring), doch sind Young's Constanten weniger constant als die nach der Formel des Verfassers berechneten. Schwanken die vom Verfasser berechneten „Constanten" stark und unregelmäfsig, so sind die Beobachtungsreihen ungenau; haben die Schwankungen den Charakter von Differenzen zweiter Ordnung, so wird das Gesetz durch sie nicht tangirt. Eine absolute Constanz der „specifischen Factoren" (A in obiger Formel) innerhalb weiter Druckintervalle oberhalb und unterhalb der Schmelztemperatur kann nicht erwartet werden. *W. A. R.*

Ulrich Dühring. Reclamation, betreffend eine Veröffentlichung Herrn Colot's [1]). — Siehe vorstehendes Referat. *W. A. R.*

Ulrich Dühring. Vertheidigung der ursprünglichen Fassung des Gesetzes der correspondirenden Siedetemperaturen gegenüber Herrn S. Young [2]). — Ausführlicher als die Arbeit in der Zeitschrift für physikalische Chemie. Zum Schlufs giebt der Verfasser ausführliche Tabellen, in denen er die correspondirenden Siedetemperaturen von Wasser einerseits und Chlor, Schwefel, Stickstoff, Quecksilber, Stickoxydul, Kohlensäure, Schwefelkohlenstoff, Cyanchlorid, Methylchlorid, Aether, Essigsäure, Aethylacetat, Propylalkohol, Aceton und Fluorbenzol andererseits zusammenstellt und zeigt, dafs die Formulirungen von Young weniger gut als seine eigene, ältere Formel sind. *W. A. R.*

Georg W. A. Kahlbaum und C. G. v. Wirkner. Zur Prüfung von Herrn Dühring's Gesetz der correspondirenden Siedetemperaturen [3]). — Sind T und ϑ die Siedepunkte einer Substanz bei zwei Drucken und T' und ϑ' die Siedepunkte einer anderen Substanz bei denselben Drucken, so sollte nach Dühring:

$$\frac{T - \vartheta}{T' - \vartheta'} = q = Konst.$$

sein. Schwanken die Constanten unregelmäfsig, so sollen die Beobachtungen fehlerhaft sein. Die Verfasser prüfen das Gesetz an fünf Flüssigkeitspaaren, deren Dampfdrucke sie in mehreren unabhängigen Versuchsreihen mit grofser Genauigkeit bestimmt haben. Nur bei Brombenzol-Benzol sind die specifischen Factoren annähernd constant, bei Benzylalkohol-Aethylalkohol schwanken sie zwischen 1,74 und 1,42. Berechnet man aus dem Gesetz die Siedetemperaturen, so findet man gegen die Beobachtungen Differenzen bis zu 8°. Die Uebereinstimmung wird nicht besser, wenn man

---

[1]) Ann. Phys. 51, 223—224. — [2]) Daselbst 52, 556—588. — [3]) Ber. 27, 1894—1902.

als Normalsubstanz, auf welche man alle anderen bezieht, das Wasser wählt. Das Dühring'sche Gesetz ist also kein allgemein gültiges Naturgesetz, kann aber in einzelnen Fällen als Interpolationsformel benutzt werden. *W. A. R.*

Ulrich Dühring. Zur Wahrung der Allgemeingültigkeit des Gesetzes der correspondirenden Siedetemperaturen gegenüber den Herren Kahlbaum und v. Wirkner[1]). — Die Ungültigkeit des Gesetzes läfst sich nicht mit so wenig Material beweisen, wie Kahlbaum und v. Wirkner beigebracht haben; die von ihnen in Betracht gezogenen Druckdifferenzen (50 mm) sind so gering, dafs schon die unausbleiblichen Versuchsfehler ein starkes Schwanken der specifischen Factoren hervorrufen können. Absolute Constanz der specifischen Factoren ist nicht zu erwarten; aber wenn $\frac{dq}{dt} > 0{,}001$ ist, so liegen Experimentalfehler vor. Die für niedrige Drucke angegebenen Siedepunkte sind bei Kahlbaum und v. Wirkner nicht die normalen Siedepunkte, sondern „Kochpunkte" überhitzter, durch Luft verunreinigter Flüssigkeiten. *W. A. R.*

Georg W. A. Kahlbaum und C. G. v. Wirkner. Das Gesetz der correspondirenden Siedetemperaturen; Herrn U. Dühring zur Antwort[2]). — Wenn das Gesetz $\frac{t - s}{t_1 - s_1} = const.$ streng gilt, müssen sich die Siedepunkte einer Substanz, deren Siedepunkte man für zwei Drucke kennt, aus den Siedepunkten zweier anderer Flüssigkeiten unter sich und mit der Beobachtung übereinstimmend berechnen lassen. Die Verfasser nehmen die Siedepunkte der normalen Fettsäuren bis zur Caprinsäure bei 15 und 760 mm, die des Wassers und der Propionsäure bei allen Drucken zwischen 10 und 50 mm als gegeben an. Die aus den Daten für Wasser beobachteten Siedepunkte der Säuren weichen von den gefundenen Werthen im Durchschnitt um 0,9° ab, die aus den Daten für Propionsäure gefundenen um 0,3°. Aus der Kleinheit der letzteren Differenz folgt, dafs Dühring's Bedenken gegen die Zahlen der Verfasser unbegründet sind. In manchen Fällen ist also das Dühring'sche Gesetz als Interpolationsformel zu verwenden, wenn die zu vergleichenden Substanzen chemisch verwandt sind, aber nicht immer; z. B. lassen sich die Siedepunkte von Aethylanilin aus denen von Wasser genauer berechnen als aus denen von Anilin! Wäre das Gesetz allgemein gültig, so müfsten auch die aus den Differenzen von 50 mm berechneten specifischen Factoren constant sein. *W. A. R.*

---

[1]) Ber. 27, 3028—3035. — [2]) Daselbst, S. 3366—3373.

F. R. Barrell, G. L. Thomas und Sydney Young. Ueber die Trennung von drei Flüssigkeiten durch fractionirte Destillation [1]). — Für die fractionirte Destillation zweier Flüssigkeiten gilt nach Brown angenähert folgende Regel: $\frac{x_1}{x_2} = c\frac{W_1}{W_2}$, wo W_1 und W_2 die relativen Mengen der beiden Flüssigkeiten im Kolben, x_1 und x_2 die relativen Mengen im Dampf und in der Vorlage bedeuten. Die Constante c ist approximativ der mittlere Werth des Verhältnisses der beiden Dampfdrucke. Die Verfasser stellen eine analoge Regel für drei Substanzen (A, B, C) auf und discutiren sie. Sie zeigen durch Diagramme an einem einfachen Beispiel, wie sich die drei Substanzen in den Destillaten vertheilen und wie schwer es ist, die mittlere Fraction rein zu erhalten. Das letztere kann man nur dadurch bewerkstelligen, dafs man die ersten Fractionen, die wenig C enthalten, in zahlreiche Unterfractionen zerlegt, die einzeln behandelt werden. Ebenso unterwirft man die mittleren Fractionen des bei der ersten vorläufigen Trennung am höchsten siedenden Antheils, die wenig A enthalten, einer gesonderten Bearbeitung, so dafs die resultirende Menge B aus zwei verschiedenen Versuchsreihen gewonnen wird. Die Verfasser führen eine Versuchsreihe mit Methyl-, Aethyl- und Propylacetat durch; sie geben ganz ausführlich Siedepunkte und Menge der Destillate an. Sie gewinnen etwa 50 Proc. des Methyl- und Aethyl- und 70 Proc. des Propylacetates zurück. Die Reinheit der Producte wird durch Bestimmung des specifischen Gewichtes bewiesen. *W. A. R.*

Alfred Wanklyn und W. J. Cooper. Die Methode der fractionirten Destillation, an der Untersuchung des raffinirten russischen Petroleums (Kerosin) erläutert [2]). — Das Kerosin besteht aus Kohlenwasserstoffen von der Formel C_nH_{2n}, Isomeren der Olefine. Bei schneller Destillation geht nichts unterhalb 170° über, zwei Drittel zwischen 170 und 250°. Trotzdem besteht über ein Fünftel des Kerosins aus Kohlenwasserstoffen mit einem Siedepunkt unter 170°. Durch systematische Fractionirung isoliren die Verfasser 24 unterhalb 260° siedende Substanzen, von denen mehrere genauer untersucht werden. Von den beiden flüchtigsten, bei 77 und 87° siedenden Körpern abgesehen, sind alle etwa in der gleichen Menge vorhanden. Die Differenz der Siedepunkte zweier Nachbarn beträgt bis 190° etwa 10° und wird dann kleiner. Die Verfasser bestimmen die Dampfdichten (auf Luft bezogen).

[1]) Phil. Mag. [5] 37, 8—38. — [2]) Daselbst, S. 495—499.

Die Differenzen sind im Durchschnitt 0,24; das würde einem Zuwachs des Molekulargewichtes von $\frac{CH_2}{2}$ entsprechen. Die Verfasser schliefsen daher, dafs das Atomgewicht des Kohlenstoffs nicht 12, sondern 6 ist!! *W. A. R.*

James Walker. Die Siedepunkte homologer Verbindungen. I. Theil. Einfache und gemischte Aether[1]). — Die Formel $T = aM^b$ giebt in vielen Fällen die absoluten Siedetemperaturen bei Atmosphärendruck T der Glieder einer homologen Reihe wieder, wo M das Molekulargewicht, a und b Constanten sind. a und b gelten nur für eine homologe Reihe, ändern sich aber meist beim Uebergang zu einer anderen nicht sehr stark. Nur die Werthe für die Methyläther fallen aus dem Zusammenhang heraus. Ihr Siedepunkt liegt durchweg höher, als die Formel angiebt; auch der Dimethyläther ordnet sich in die Reihe der einfachen Aether schlecht ein. Bei den aliphatischen Aethern ist die Uebereinstimmung mit der Formel besser als bei den aromatischen; auch bei diesen sind die Methyläther anomal. Die Formeln sind bis zu den Octyläthern geprüft. Mit steigendem Molekulargewicht nehmen in den aliphatischen Reihen die Werthe von a zu, die von b ab, in den aromatischen Reihen umgekehrt. Die isomeren Xylyläther haben verschiedene Constanten. b schwankt um 0,5 herum, wie folgende Zahlen zeigen:

	a	b
Reihe der Aethyläther	30,42	0,537
„ „ Butyläther	32,68	0,522
„ „ Phenyläther	57,60	0,425
„ „ Orthoxylyläther	53,22	0,438
„ „ Paraxylyläther	54,95	0,434

Man könnte die Formel auch $\frac{dT}{T} = b\frac{dM}{M}$ schreiben; für zwei Glieder seiner homologen Reihe gilt:

$$\frac{\log \frac{T_1}{T_2}}{\log \frac{M_1}{M_2}} = b.$$

W. A. R.

James Walker. Die Siedepunkte homologer Verbindungen. Zweiter Theil[2]). — Die Formel $T = aM^b$ gilt für die höheren Glieder folgender Reihen, soweit Beobachtungen vorliegen: die normalen Fettsäuren, ihre Paraffinester, die normalen Paraffine,

[1]) Chem. Soc. J. 65, 193—202. — [2]) Daselbst, S. 725—734.

die Alkylchloride und Amine, die Ketone und Aldehyde, die Nitrile der Fettsäuren. Bei den Alkoholen sind die Glieder bis zum Amylalkohol anomal, wegen des wechselnden Associationsgrades. Bei den normalen Paraffinen gilt das Gesetz erst vom siebenten Gliede an streng, dann aber auch für alle Drucke. b ist 0,5, die Curve ist also eine Parabel. Auch in anderen Reihen ist b vom Druck unabhängig, die Werthe von a ändern sich für gleiche Druckänderungen bei analogen Reihen nur wenig. Also ist das Verhältnifs der absoluten Siedepunkte bei beliebigen Drucken für alle Glieder einer homologen Reihe constant, ein Gesetz, das schon Ramsay und Young früher in ähnlicher Fassung ausgesprochen haben. In der Esterreihe sind die Werthe von b für die Methyl-, Aethyl- und Propylester gleich, die von a nur wenig verschieden; die isomeren Ester (Propylpropionat und Aethylbutyrat z. B.) haben fast denselben Siedepunkt. *W. A. R.*

Georg Cohn. Regelmäfsigkeiten von Siede- und Schmelzpunkten[1]). — Die Siedepunkte zweier benachbarter aliphatischer Orthodiketone mit normalen Alkylen unterscheiden sich um 20,2°; enthalten sie die Isopropylgruppe, so ist die Differenz 23,8°. Die Siedepunkte von Fettsäuren und Orthodiketon liegen bei normalen Verbindungen um 32,5° aus einander, bei Isoverbindungen um 37,7°. Entsteht aus zwei Säuren mit primären Alkylen unter Kohlensäureaustritt ein Keton, so liegt sein Siedepunkt 178,2° unter der Summe der Siedepunkte der Säuren. Enthalten die Säuren tertiäre Alkyle oder einen Tetramethylenring, so ist die Differenz 173°. Für Körper mit secundären Alkylen läfst sich nichts Sicheres aussagen; für ungesättigte Ketone gilt die Zahl 173°. Für die Aldehyde lassen sich entsprechende, einfache Regeln nicht aufstellen. Die Siedepunkte von Säure und Aldehyd unterscheiden sich nicht, wie Marckwald 1888 annahm, constant um 100°, sondern die Differenz wächst mit dem Molekulargewicht, ist aber für isomere Säuren und Aldehyde dieselbe. Die Art, auf welche N. Nowitzky[2]) 1885 Siedepunktsregelmäfsigkeiten herausgerechnet hat, wird als sinnlos und rein mechanisch bezeichnet. Die primären Amine zeigen fast dieselbe Siedepunktsdifferenz (26,5°) wie die Aldehyde, und die Siedepunkte entsprechender Körper liegen sich sehr nahe. Die Alkyle können primär, secundär oder ungesättigt sein. Die Siedepunktsdifferenz für die secundären Amine ist 50,9°, für die Diamine 20,7°, für die Homologen des Anilins 11°, für die Pyridinbasen 20,8°. Zu den öfters

[1]) J. pr. Chem. 50, 38—57. — [2]) Ber. 20, 1948—1955.

hohes f weist daher stets auf Association hin, ein normales nicht nothwendig auf Fehlen von Association. *W. A. R.*

Philippe A. Guye. Ueber die kritische Dichte[1]). — Nach van der Waals' Theorie sollte kritische Dichte: Theoretische Dichte $= \frac{8}{3(1+a)(1-b)}$ sein, also wenn $(1+a)(1-b)=1$ gesetzt wird, $= 2,67$. Man hat für normale Flüssigkeiten im Mittel 3,85 gefunden. Nach Heilborn und O. E. Meyer mufs man den van der Waals'schen Quotienten mit $\sqrt{2}$ multipliciren, wodurch er zu 3,77 wird, in Uebereinstimmung mit dem Experiment. Da $(1+a)(1-b)$ nicht für alle Substanzen denselben Werth hat und im Allgemeinen 1 bis 2 Proc. unter 1 bleibt, kann man nicht für alle Substanzen denselben theoretischen Werth von $\frac{D_c}{D}$ erwarten; der Werth kann schwanken und etwas höher sein. *W. A. R.*

Philippe A. Guye. Ueber die Formel von van der Waals: $log\, p_c - log_p = f\frac{T_c}{T} - f$ [2]). — Die (empirische) Formel führt auch für die normalen Flüssigkeiten nicht zu wirklich constanten Werthen von f. Die Werthe schwanken für jede einzelne Versuchsreihe mit der Temperatur und schwanken von Körper zu Körper, theils weil die Werthe für p_c und T_c nicht ganz sicher sind, theils weil die Dampfdrucke für niedrige Temperaturen ungenau bestimmt sind. Für polymerisirte Körper hingegen nehmen die Werthe von f mit der Temperatur ab und sind wesentlich höher als der Durchschnitt für normale Substanzen (3,06). Als obere Grenze für die nicht associirten Körper kann man 3,2 annehmen. *W. A. R.*

Ph. A. Guye. Bestimmung des Molekulargewichtes von Flüssigkeiten[3]). — Berechnet man die Molekularrefraction einer Flüssigkeit aus dem Coëfficienten A der Cauchy'schen Dispersionsformel, so ist für normale Flüssigkeiten:

$$\frac{\text{Molekularrefraction} \times \text{kritischem Druck}}{\text{kritische Temperatur}} = 1,8.$$

Für die von Jahn und Landolt[4]) auf das Brechungsvermögen, von Altschul[5]) auf die kritischen Daten untersuchten Kohlenwasserstoffe liegt der obige Coëfficient zwischen 1,7 und 2,1. Also

[1]) Arch. ph. nat. **31**, 176—180. — [2]) Daselbst, S. 463—480. — [3]) Compt. rend. **119**, 852—854. — [4]) JB. f. 1892, S. 473. — [5]) JB. f. 1893, S. 25.

gröfser ist als der Durchschnitt (3,85 nach Young und Thomas), so sind im kritischen Zustande associirte Molekeln vorhanden, also auch unter gewöhnlichen Bedingungen. Das Verhältnifs ist für Methylalkohol 4,52, für Aethyl- und Propylalkohol 4,02, für Essigsäure 5,00; umgekehrt aber kann ein bei gewöhnlicher Temperatur associirter Körper bei der kritischen Temperatur normal sein. 2. Nach Cailletet und Matthias ist für sehr viele Substanzen das Mittel zwischen den Dichten von Flüssigkeit und zugehörigem Dampf eine lineare Function der Temperatur (Gesetz vom geraden Durchmesser). Für Substanzen mit associirten Flüssigkeitsmolekeln krümmt sich der Durchmesser bei tiefen Temperaturen der Temperaturaxe zu (Wasser, Methyl-, Aethyl- und Propylalkohol). Wenn eine Substanz auch im Dampfzustande polymerisirt ist, wie die Essigsäure, kann der Durchmesser geradlinig sein. Die schwache Krümmung, die für viele Substanzen bei tiefen Temperaturen beobachtet ist, weist auch darauf hin, dafs eine geringe Association bei tiefen Temperaturen (in vielen Fällen) eintritt. 3. Wenn eine Substanz im flüssigen Zustande stärker polymerisirt ist als im gasförmigen, setzt sich die Verdampfungswärme aus der Dissociationsarbeit und der wirklichen Verdampfungsarbeit zusammen, kann also, als Function von zwei unabhängigen Variablen, durch ein Maximum gehen. Ein Maximum ist z. B. für Alkohol und Essigsäure beobachtet worden. 4. In dem Dampfdruck-Temperaturdiagramm schneiden sich die zu verschiedenen Substanzen gehörenden Linien für gewöhnlich nicht. Für eine associirte Substanz gehören aber, wenn beim Erwärmen Dissociation eintritt, die Enden der Curven quasi verschiedenen Körpern an; die Curven sind anormal und schneiden sich unter einander und mit den zu normalen Substanzen gehörigen Curven. Ein bei Erwärmung stark dissociirender Körper (Aethyl-Propylalkohol) wird mehr Schnittpunkte geben als ein Körper, der auch im kritischen Zustande partiell associirt ist (Methylalkohol, Essigsäure). — Bedeutet p den Dampfdruck bei der absoluten Temperatur, T, p_c den kritischen Druck, T_c die kritische Temperatur, so ist nach van der Waals $\log \frac{p_c}{p} = f \frac{T_c - T}{T}$, wo die Constante f den Werth 3 haben soll. Nach den Daten von Ramsay, Young und Thomas findet man für normale Körper im Mittel 3,06, für polymerisirte ergeben sich höhere Werthe, für Wasser findet man den normalen Werth; in der Formel $f = \frac{(\log p_c - \log p)\, T}{(T_c - T)}$ können sich die beiden Klammerausdrücke compensiren. Ein zu

hohes f weist daher stets auf Association hin, ein normales nicht nothwendig auf Fehlen von Association. *W. A. R.*

Philippe A. Guye. Ueber die kritische Dichte[1]). — Nach van der Waals' Theorie sollte kritische Dichte: Theoretische Dichte $= \frac{8}{3(1+a)(1-b)}$ sein, also wenn $(1+a)(1-b)=1$ gesetzt wird, $= 2{,}67$. Man hat für normale Flüssigkeiten im Mittel 3,85 gefunden. Nach Heilborn und O. E. Meyer mufs man den van der Waals'schen Quotienten mit $\sqrt{2}$ multipliciren, wodurch er zu 3,77 wird, in Uebereinstimmung mit dem Experiment. Da $(1+a)(1-b)$ nicht für alle Substanzen denselben Werth hat und im Allgemeinen 1 bis 2 Proc. unter 1 bleibt, kann man nicht für alle Substanzen denselben theoretischen Werth von $\frac{D_c}{D}$ erwarten; der Werth kann schwanken und etwas höher sein. *W. A. R.*

Philippe A. Guye. Ueber die Formel von van der Waals: $\log p_c - \log_p = f\frac{T_c}{T} - f$[2]). — Die (empirische) Formel führt auch für die normalen Flüssigkeiten nicht zu wirklich constanten Werthen von f. Die Werthe schwanken für jede einzelne Versuchsreihe mit der Temperatur und schwanken von Körper zu Körper, theils weil die Werthe für p_c und T_c nicht ganz sicher sind, theils weil die Dampfdrucke für niedrige Temperaturen ungenau bestimmt sind. Für polymerisirte Körper hingegen nehmen die Werthe von f mit der Temperatur ab und sind wesentlich höher als der Durchschnitt für normale Substanzen (3,06). Als obere Grenze für die nicht associirten Körper kann man 3,2 annehmen. *W. A. R.*

Ph. A. Guye. Bestimmung des Molekulargewichtes von Flüssigkeiten[3]). — Berechnet man die Molekularrefraction einer Flüssigkeit aus dem Coëfficienten A der Cauchy'schen Dispersionsformel, so ist für normale Flüssigkeiten:

$$\frac{\text{Molekularrefraction} \times \text{kritischem Druck}}{\text{kritische Temperatur}} = 1{,}8.$$

Für die von Jahn und Landolt[4]) auf das Brechungsvermögen, von Altschul[5]) auf die kritischen Daten untersuchten Kohlenwasserstoffe liegt der obige Coëfficient zwischen 1,7 und 2,1. Also

[1]) Arch. ph. nat. 31, 176—180. — [2]) Daselbst, S. 463—480. — [3]) Compt. rend. 119, 852—854. — [4]) JB. f. 1892, S. 473. — [5]) JB. f. 1893, S 25.

ist ihr Molekulargewicht im Gaszustande und im kritischen Zustande identisch. Nach van der Waals ist:

$$\frac{\log p_c - \log p}{T_c - T} T = 2{,}8 \text{ bis } 3{,}2,$$

für associirte Flüssigkeiten geht der Werth bis 4,1 hinauf. Für die erwähnten Kohlenwasserstoffe berechnet sich 2,85 bis 3,31; sie sind also normal. Für das Benzol und das Normaloctan waren Ramsay und Shields[1]) nach ihrer ganz verschiedenen Methode zu demselben Schlufs gekommen. *W. A. R.*

H. Pellat. Aenderung der Oberflächenspannung mit der Temperatur[2]). — Verfasser betrachtet eine Flüssigkeit, die bei jeder Temperatur unter dem Druck ihres gesättigten Dampfes steht. Um ihre freie Oberfläche bei constanter Temperatur zu vergröfsern, mufs man ihr Wärme zuführen. Es sei vorausgesetzt, dafs der Vorgang reversibel ist. Ist die specifische Wärme der Flüssigkeit an der Oberfläche und im Inneren gleich, so läfst sich leicht ableiten, dafs die Oberflächenspannung eine lineare Function der absoluten Temperatur ist, wie Ramsay und Shields bei den meisten Flüssigkeiten gefunden haben. Ist das nicht der Fall, bleibt aber die specifische Wärme durch die gesammte Flüssigkeit constant, so ist der Vorgang nicht mehr reversibel, d. h. nicht mehr allein von Temperatur und Oberflächenspannung abhängig. Es müssen sich chemische Reactionen oder Molekulargewichtsänderungen abspielen. *W. A. R.*

W. Ramsay. Die Complexität und Dissociation von Flüssigkeitsmolekeln[3]). — Verfasser referirt ausführlich über die vorstehenden Arbeiten von Ph. A. Guye[4]) und fügt zu den dort zusammengestellten Kriterien für die Complexität mancher Flüssigkeitsmolekeln folgende hinzu: Das Verhältnifs des Volumens des gesättigten Dampfes beim kritischen Druck zu demjenigen bei einem beliebigen anderen Druck ist anomal; die associirten Stoffe haben bei allen Drucken besonders grofse Verdampfungswärmen; bei der Verdampfung ist die Gesammtarbeit ein gröfseres Vielfaches von der äufseren Arbeit als sonst. — Bedeutet x den Associationsfactor ($x > 1$), so gilt für alle Flüssigkeiten

$$\frac{d\gamma(Mvx)^{2/3}}{dt} = \varkappa = 2{,}121;$$

---

[1]) JB. f. 1893, S. 37. — [2]) Compt. rend. 118, 1193—1196. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. 15, 106—116; Proc. Roy. Soc. 56, 171—182. — [4]) Dieser JB., S. 33—36.

$\frac{d(x^{2/3})}{dt}$ war früher als constant angenommen worden. Es resultirten in Folge dessen zu hohe Associationsfactoren. Die empirische Gleichung:

$$\gamma (Mv)^{2/3} = \frac{\varkappa (\tau - d)}{1 + \mu \tau},$$

wo μ ein constanter, kleiner, positiver Bruch ist, schliefst sich den Beobachtungen gut an. Aus beiden Gleichungen folgt:

$$x = \left[\frac{2,121}{\varkappa} (1 + \mu \tau)\right]^{2/3}.$$

So berechnen sich folgende Werthe für x:

H_2O		CH_3OH		C_2H_5OH		$CH_3.COOH$	
Temperatur	x	Temperatur	x	Temperatur	x	Temperatur	x
0°	1,71	− 90°	2,65	− 90°	2,03	+ 20°	2,13
20	1,64	+ 20	2,32	+ 20	1,65	+ 40	2,06
40	1,58	+ 70	2,17	+ 60	1,52	+ 60	1,99
60	1,52	+ 110	2,06	+ 80	1,46	+ 100	1,86
80	1,46	+ 170	1,89	+ 100	1,39	+ 140	1,72
100	1,41	+ 200	1,81	+ 140	1,27	+ 180	1,59
120	1,35	+ 220	1,75	+ 180	1,15	+ 220	1,47
140	1,29			+ 210	1,06	+ 260	1,35
				+ 230	1,00	+ 280	1,30

Der Verfasser macht zum Schlufs einige Bemerkungen zu der Arbeit von van der Waals[1]): Ueber die thermodynamische Theorie der Capillarität unter Voraussetzung stetiger Dichteänderung. Die von van der Waals vorgeschlagene Gleichung für den Associationsfactor gilt für Wasser nicht, dagegen gilt die für die Oberflächenspannung γ aufgestellte Geichung innerhalb sehr weiter Grenzen. Zwei ziemlich unerhebliche Ausstellungen an der Arbeitsmethode von Ramsay sind gegenstandslos. *W. A. R.*

E. Aston und W. Ramsay. Die Molekularformeln einiger Flüssigkeiten nach ihrer Oberflächenspannung berechnet[2]). — Die Verfasser haben die von Ramsay und Shields ausgearbeitete Methode zur Bestimmung von Molekulargewichten aus den Oberflächenspannungen bei verschiedenen Temperaturen experimentell geprüft. Phenol zeigt, wie bei seinem alkoholischen Charakter zu erwarten war, eine deutlich ausgeprägte Association. Zwischen 46 bis 78° betrug das aus der Oberflächenspannung berechnete Molekulargewicht 133,5, während Phenol im Gaszustande 94 zeigt.

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 13, 657—725. — [2]) Chem. News 79, 57—58.

Brom entspricht zwischen 10,6 bis 46° nicht genau der Formel Br_2, sondern man findet statt der Zahl 160 den Werth 202,8. Salpetersäure (Mol.-Gew. 63) zeigt zwischen 11,6 bis 46,2° das Molekulargewicht 105,9, eine Zahl, die sich der Formel $H_2N_2O_6$ nähert. Ganz abweichend und überraschend ist der sehr hohe Werth für H_2SO_4; bei 132,5° ist das Molekül nahezu das 32 fache, bei höherer Temperatur tritt schnell Dissociation ein, so dafs zwischen 227 bis 281° das Molekül nur noch 2,8 mal so grofs zu sein scheint, als der Formel H_2SO_4 entspricht. Phosphor besitzt im flüssigen Zustande dieselbe Dichte wie im gasförmigen. Auch Chlorpikrin gab normale Dichten. In der Discussion hält es Pickering für sehr wahrscheinlich, dafs der Werth 32 für die Schwefelsäure noch etwas zu gering ist, seine eigenen Versuche über die Dichten deuten auf die Formel $(36 H_2SO_4)$ hin. Ramsay hält es für möglich, dafs sein Werth um einige Grade zu hoch oder zu niedrig gefunden ist. Rodger hält die Methode, die auf die theoretischen Anschauungen von Eötvös aufgebaut ist, für nicht genügend begründet, um solche Schlüsse auf die Complexität der Substanzen zu ziehen. *Mr.*

Emily Aston und William Ramsay. Die Molekularformeln einiger Flüssigkeiten aus ihrer molekularen Oberflächenenergie bestimmt [1]). — Die Verfasser vernachlässigen bei der Berechnung die Aenderung des Associationsgrades mit der Temperatur. Sie finden folgende Werthe für den Associationsgrad:

Phenol	46 bis 78°	1,42	H_2SO_4 . . .	10 bis 46°	32,3
„	78 „ 132	1,35	„ . . .	46 „ 79	
„	132 „ 184	1,18	„ . . .	79 „ 133	
Brom	11 „ 46	1,267	„ . . .	133 „ 185	19,1
„	46 „ 78	1,154	„ . . .	185 „ 238	6,7
HNO_3	12 „ 46	1,681	„ . . .	238 „ 281	2,8
„	46 „ 78	1,864	Phosphor . .	78 „ 132	0,94

Die Molekularformel ist also P_4. Phenol verhält sich den niederen aliphatischen Alkoholen analog. Der enormen Association der concentrirten Schwefelsäure $(H_2SO_4\ ^1/_{12}\ H_2O)$ entspricht das Fehlen jeder Dampfspannung und die Existenz complexer Sulfate. Die rapide Abnahme des Molekulargewichts oberhalb 138° ist wahrscheinlich zum Theil durch Dissociation in Anhydrid und Wasser bedingt. Die interessante Anordnung der Versuche mit Phosphor mufs im Original eingesehen werden. *W. A. R.*

[1]) Chem. Soc. J. 65, 167—173.

W. Ramsay und Emily Aston. Die molekulare Oberflächenenergie der Ester und ihre Aenderung mit der chemischen Constitution[1]). — Ist $\gamma (Mv)^{2/3}$ die molekulare Oberflächenenergie, τ die von der kritischen Temperatur abwärts gemessene Temperatur, k eine constante Zahl, d eine constante Temperatur, so gilt die Gleichung $\gamma (Mv)^{2/3} = k(\tau - d)$. Die Verfasser finden folgende Werthe:

	Kritische Temperatur	k	d
Methylformiat	214,0°	2,042	5,9°
Methylacetat	233,7	2,109	4,5
Methylpropionat	257,4	2,182	5,3
Methylbutyrat	281,3	2,220	3,8
Methylisobutyrat	267,6	2,248	5,3
Aethylformiat	235,4	2,020	4,5
Aethylacetat	251,0	2,226	6,7
Aethylpropionat	272,9	2,240	4,9
Propylformiat	264,9	2,110	4,9
Propylacetat	276,2	2,227	5,0

Mit fortschreitendem Molekulargewicht des Säureradicals wächst k. Bei Temperaturen von gleicher molekularer Oberflächenenergie ist die Uebereinstimmung zwischen dem Molekularvolumen von Isomeren ähnlich wie bei ihren Siedepunkten. Für nicht isomere Körper sind die molekularen Oberflächenenergien bei correspondirenden Drucken nicht vergleichbar. Die flüssigen Ester haben sämmtlich dasselbe Molekulargewicht wie im Gaszustande, da ihre molekulare Oberflächenenergie eine lineare Function der Temperatur ist. Die diesem Schlusse zu Grunde liegende Annahme ist eine Hypothese, die aber ebenso wahrscheinlich ist wie diejenige, welche zur Annahme der für die Gase gebräuchlichen Molekulargewichte geführt hat. *W. A. R.*

W. Ramsay und Emily Aston. Die molekulare Oberflächenenergie von Mischungen sich nicht associirender Flüssigkeiten[2]). — Die Verfasser untersuchen, ob sich nicht associirte Flüssigkeiten beim Mischen in Bezug auf ihre Oberflächenenergie beeinflussen. Es werden vier Flüssigkeitspaare von ungefähr dem gleichen Siedepunkte, aber verschiedener Constitution untersucht: 1. Toluol und Piperidin, 2. Benzol und Tetrachlorkohlenstoff,

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **15**, 98—105; Proc. Roy. Soc. **56**, 162—170. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. **15**, 89—97; Proc. Roy. Soc. **56**, 182—191.

3. Chlorbenzol und Aethylendibromid, 4. Schwefelkohlenstoff und Chloroform. Das letzte Paar scheidet aus der Betrachtung aus, weil der Schwefelkohlenstoff nach der bei dieser Gelegenheit wiederholten Untersuchung bei niederen Temperaturen etwas associirt zu sein scheint. Bei Paar 1. sind die beobachteten Steighöhen bei allen Temperaturen und Mischungsverhältnissen das Mittel aus den Werthen der Componenten, ebenso die Oberflächenspannung und die molekularen Oberflächenenergien. Aus deren Temperaturcoëfficienten läfst sich das mittlere Molekulargewicht richtig berechnen. Bei Paar 2. sind die Steighöhen für die Componenten sehr verschieden, die Werthe für die Mischung weichen daher von den Mitteln aus den Werthen der Componenten ab, aber die Oberflächenspannungen, die molekularen Oberflächenenergien und das mittlere Molekulargewicht bleiben durch das Mischen unbeeinflufst. Bei dem dritten Paar erhöhen sich die Oberflächenspannungen und die molekularen Oberflächenenergien gegenüber den aus der Mischungsregel berechneten Werthen; aber die Temperaturcoëfficienten für die molekulare Oberflächenenergie sind fast normal, so dafs sich das richtige mittlere Molekulargewicht berechnet. Die Verfasser halten daher die früher bei der Berechnung des Associationsfactors gemachte Voraussetzung, dafs sich das mittlere Molekulargewicht eines Stoffes aus dem Temperaturcoëfficienten der molekularen Oberflächenenergie einer Mischung verschiedener Molekeln, in diesem Fall associirter und nicht associirter, berechnen läfst, für begründet. *W. A. R.*

William Sutherland. Die Anziehung ungleicher Moleküle. II. Die Oberflächenspannung gemischter Flüssigkeiten [1]). — Verfasser hat früher abgeleitet, dafs die Oberflächenspannung proportional der Anziehung der Molekeln, dem Quadrat der Dichte und dem mittleren Molekularabstand ist. Durch Ausdehnung des Satzes auf ein ohne Contraction entstehendes Flüssigkeitsgemisch erhält der Verfasser eine langathmige Gleichung, die er an der Hand eigener Bestimmung und älterer Werthe von Traube und Rodenbeck prüft. Er setzt die Anziehung von ungleichartigen Molekeln ${}_1A_2$, wie in der vorigen Abhandlung, gleich dem geometrischen Mittel aus ${}_1A_1$ und ${}_2A_2$. Verfasser stellt seine eigenen Versuche in schräggestellten Capillarröhren an. Das Rohr wird geneigt, bis der Meniscus eine bestimmte Marke erreicht, und der Neigungswinkel gemessen. Aus den gefundenen und den nach seiner Gleichung berechneten Werthen für die Oberflächenspan-

[1]) Phil. Mag. [5] 38, 188—197.

nungen der Gemische berechnet der Verfasser $\frac{{}_1A_2}{\sqrt{{}_1A_1 \cdot {}_2A_2}}$, und findet thatsächlich bei 24 von 28 Gemischen 0,9 bis 1,1. Auch aus den meisten Versuchen von Traube und Rodenbeck folgt, dafs das Verhältnifs fast genau gleich 1 ist. *W. A. R.*

T. E. Thorpe und J. W. Rodger. Ueber die Beziehung zwischen der inneren Reibung von Flüssigkeiten und ihrer chemischen Natur [Auszug][1]). — Die bisher vorliegenden Untersuchungen sind nicht unter vergleichbaren Bedingungen angestellt. Der Verfasser bestimmt die innere Reibung vieler organischer Flüssigkeiten bei verschiedenen Temperaturen in absolutem Mafse. Abgesehen von Wasser und von Alkoholen, welche wegen des hohen Associationgrades ein ganz anomales Verhalten zeigen, läfst sich die Aenderung der inneren Reibung (η) mit der Temperatur gut durch die Formel von Slotte ausdrücken, $\eta = \frac{c}{1 + \beta t + \gamma t^2}$. Die Werthe von η für homologe Flüssigkeiten sind bei folgenden Temperaturen vergleichbar: bei den Siedepunkten, bei correspondirenden Temperaturen und bei Temperaturen, für welche $\frac{d\eta}{dt}$ gleiche Werthe hat, „Temperaturen gleicher Neigung“. Diese letzteren sind am geeignetsten. Verfasser berechnet aufser η die molekulare Reibung ($\eta \times$ molekulare Oberfläche) und die molekulare Reibungsarbeit ($\eta \times$ Molekularvolumen) und setzt die Werthe aus „fundamentalen Constanten“ für die einzelnen Atome und Bindungsverhältnisse zusammen. Wasser, Alkohole, Dihalogenverbindungen, ungesättigte Kohlenwasserstoffe und die Anfangsglieder homologer Reihen zeigen meistens anomales Verhalten. Sind die Reibungsgröfsen von Flüssigkeiten bei zwei Temperaturen gleicher Neigung mit einander vergleichbar, so sind sie es bei allen. Die Reibungsgröfsen steigen mit dem Molekulargewicht und sind von der Art der Atomverkettung sehr abhängig; z. B. hat eine Isoverbindung stets einen höheren Coëfficienten als die normale. Die Abweichungen von diesen Gesetzmäfsigkeiten rühren zum Theil von Molekularaggregationen her, sind aber öfters auch der chemischen Constitution zuzuschreiben. *W. A. R.*

J. G. Garvanoff. Ueber die innere Reibung in Oelen und deren Aenderung mit der Temperatur[2]). — Verfasser bestimmt nach der Poisseuille'schen Methode die innere Reibung von fünf

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 14, 361—373; Proc. Roy. Soc. 55, 148—159. — [2]) Wien. Akad. Ber. 103, IIa, 873—886.

aromatischen und drei fetten Oelen zwischen 20 und 80° (Citronen-, Bergamotte-, Terpentin-, Nelken- und Kümmelöl; Oliven-, Mandel- und Vaselineöl). Bei höheren Temperaturen arbeitet er in einem Wasserbade mit einer am unteren Ende nach oben gebogenen, in Kugeln endenden Röhre, die er mit den in einer geraden Capillaren erhaltenen Zahlen aicht. Aus dem Aichfactor, der Dichte und der Ausflufszeit berechnet sich dann der Reibungscoëfficient für die betreffende Substanz und Temperatur. Verfasser giebt die absoluten und die auf Wasser von 0° bezogenen Werthe von 20 zu 20° an. Die Aenderung der inneren Reibung zwischen 20 und 80° in Procenten des für 20° gefundenen Werthes schwankt zwischen 49 Proc. (Citronenöl) und 92 Proc. (Vaselineöl). *W. A. R.*

Hans Jahn und Guido Möller. Ueber die dispersionsfreie Molekularrefraction einiger organischer Verbindungen[1]. — Die Verfasser bestimmen die Dielektricitätsconstante einiger organischer Chloride und Bromide, einiger Fettsäuren und einiger Gemische von Alkoholen und Xylol bei Zimmertemperatur. Die Methode ist die von Landolt und Jahn angewendete[2]. Für die Halogenverbindungen werden auch die Brechungsexponenten für H_α, H_β, H_γ und D bestimmt. Die Quadratwurzel aus der Dielektricitätsconstante ist stets erheblich gröfser als die Constante A in der Cauchy'schen Dispersionsformel; die Substanzen zeigen also durchweg anormale Dispersion. Die Verfasser vergleichen ferner die dispersionsfreie Molekularrefraction $\left(M \cdot \frac{k-1}{k-2} \cdot \frac{1}{\alpha}\right)$ mit der Molekularrefraction für H_α $\left(M \cdot \frac{\mu_\alpha^2 - 1}{\mu_\alpha^2 - 2} \cdot \frac{1}{\alpha}\right)$. Bei isomeren Chloriden sind die Werthe für H_α identisch, diejenigen für unendlich lange Wellen hingegen nicht. Für Chlor- und Bromverbindungen einwerthiger Radicale sind die dispersionsfreien Molekularrefractionen gleich, die für H_α zeigen eine constante Differenz. Bei der Substitution eines Wasserstoffs- durch ein Chlor- oder Bromatom erhöhen sich die Molekularrefractionen für H_α um einen constanten Werth, für die unendlich langen Wellen ist der Zuwachs ganz von der Constitution des Radicals abhängig. Das molekulare Brechungsvermögen der Essigsäure für unendlich lange Wellen zeigt einen abnorm hohen Werth, wohl in Folge des Vorhandenseins von Molekularaggregaten. Die Constanten für Normalbutter- und Propionsäure zeigen etwa dieselbe Differenz, wie sie Landolt und Jahn für die CH_2-Gruppe in der Paraffinreihe gefunden

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **13**, 385—397. — [2]) JB. f. 1892, S. 473.

haben. Die Lösungen von Alkoholen in Xylol zeigen bei geringem Alkoholgehalt die aus der Mischungsregel berechneten Brechungsvermögen, für gröfseren Alkoholgehalt ergaben sich zu hohe Werthe, wohl in Folge von Bildung von Molekularaggregaten. Lösungen von Amylchlorid in Xylol zeigen durchweg zu hohe Werthe. *W. A. R.*

J. de Kowalski. Ueber die Mischbarkeit von Flüssigkeiten[1]). — Verfasser will die Theorie von van der Waals prüfen, nach der sich unter genügend hohem Druck alle Flüssigkeiten vermischen können. Ein Gemisch von 9,5 Isobutylalkohol und 90,5 Wasser, das unter Atmosphärendruck bei 18° homogen wird, zeigt bei 15° noch unter 1000 Atm. Schichtung, ähnlich verhalten sich Aether-Wasser und Anilin-Wassergemische (90 bezw. 96 Proc. Wasser). Ein Gemisch von Wasser, Aethyl- und Isobutylalkohol, das bei Atmosphärendruck bei 22,7° homogen wird, verlangte bei 19,5° einen Druck von etwa 900 Atm.; bei 19,0° genügten 1400 Atm. nicht. Verfasser hält die Existenz einer kritischen Mischungstemperatur für nicht ausgeschlossen. Bei Löslichkeitsversuchen in zugeschmolzenen Röhren verursacht die Drucksteigerung nur eine geringe Löslichkeitszunahme. *W. A. R.*

L. C. de Coppet. Untersuchungen über die Temperatur des Dichtemaximums beim Wasser[2]). — Verfasser leitet die Temperatur des Dichtemaximums, die direct kaum zu bestimmen ist, aus der Schichtung der verschieden temperirten Lagen des Wassers beim Abkühlen und Erwärmen in der Nähe von 4° ab. Man mufs eine Versuchsreihe, bei der das Wasser von $4 - dt$ auf $4 + dt$ erwärmt wird, mit einer anderen verbinden, bei der der Temperaturabfall in der entgegengesetzten Richtung geleitet wird. In ein hermetisch schliefsendes Glasgefäfs, das in einem grofsen Wasserreservoir steht, sind fünf Thermometer bis zu verschiedenen Tiefen eingetaucht. Die Thermometer stehen symmetrisch zu einander und tragen, um Störungen in der Wärmeleitung auszugleichen, gläserne Fortsetzungen, die bis auf den Boden des Gefäfses reichen. Der Gang der Thermometer wird in regelmäfsigen Abständen bei einem Abkühlungs- und einem Erwärmungsversuch abgelesen und die Temperaturen als Functionen der Zeit aufgezeichnet. Die Curven für zwei Thermometer schneiden sich bei jedem Versuch nur einmal. Das Mittel der beiden Schnittpunkte ist die Temperatur des Dichtemaximums (t_m); oder man bestimmt die Temperaturen, bei denen die Curven eine plötzliche Richtungsänderung zeigen, und nimmt das Mittel aus den beim Abkühlen

[1]) Compt. rend. 119, 512—513. — [2]) Ann. chim. phys. [7] 3, 246—268.

und den beim Erwärmen erhaltenen Temperaturen. Stets findet man beim Abkühlen zu hohe, beim Erwärmen zu niedrige Werthe für t_m, die für die Thermometer je nach ihrem Standort verschieden sind. Die Mittel sind aber fast identisch, wie folgendes Beispiel zeigt:

Schnittpunkte der Curven für die Thermometer	beim Abkühlen	beim Erwärmen	Mittel
V und IV	5,290°	2,800°	4,045°
V „ II	4,683	3,350	4,017
II „ I	4,190	3,760	3,975

Plötzliche Richtungsänderung der Curve für das Thermometer	beim Abkühlen	beim Erwärmen	Mittel
V	5,85°	2,37°	4,11°
IV	5,20	2,83	4,02
III	4,84	3,17	4,01
II	4,60	3,41	4,00
I	4,20	3,76	3,98

Das Generalmittel ist 4,005° (Maximum 4,081°, Minimum 3,910°), nach der Reduction auf das Wasserstoffthermometer 3,982°, in guter Uebereinstimmung mit den direct gefundenen Werthen 3,960 und 3,973° (Scheel und Kreitling). *W. A. R.*

L. C. de Coppet. Ueber die Temperatur des Dichtemaximums und den Gefrierpunkt von Rohrzuckerlösungen[1]. — Die Werthe von t'_m wurden nach der im vorstehenden Referat besprochenen Methode gefunden; in demselben grofsen Gefäfse wurde dann der Gefrierpunkt bestimmt, hierauf der von reinem Wasser. Die Flüssigkeiten wurden nur 0,3 bis 0,5° unterkühlt und der Gefrierpunkt unter stetigem, heftigem Rühren an einem in $^1/_{50}{}^0$ getheilten Thermometer abgelesen. Die Temperaturen von t'_m sinken mit steigendem Procentgehalt; sie sind durch eine Interpolationsformel $t'_m = a - bp + cp^2$ auszudrücken. Die Erniedrigung gegen Wasser ist dem Procentgehalt proportional, nur bei den verdünntesten Lösungen ist die Proportionalität durch Versuchsfehler etwas verdeckt. Als molekulare Gefrierpunktserniedrigung findet Verfasser an 0,7- bis 11 proc. Lösungen 19,5 bis 20,6, für concentrirtere Lösungen steigt der Werth; z. B. findet Ver-

[1]) Ann. chim. phys. [7] 3, 268—274.

fasser für eine Lösung, die 105,7 g Zucker in 100 g Wasser enthält, 25,3. Die molekulare Erniedrigung der Temperatur des Dichtemaximums ist für die verdünnteren Lösungen fast constant achtmal so grofs als die Gefrierpunktserniedrigung. Eine vollkommene Constanz für alle Concentrationen ist wegen der Association des Wassers bei den tieferen Temperaturen nicht zu erwarten. *W. A. R.*

Lösungen.

J. H. van 't Hoff. Wie die Theorie der Lösungen entstand [1]). — Der in der Deutschen chemischen Gesellschaft gehaltene Vortrag des Begründers der Theorie der Lösungen ist von höchstem Interesse nicht nur wegen der eleganten theoretischen Verknüpfung der Lösungsgesetze, sondern vor allem, weil er einen Einblick in das geistige Schaffen eines der bedeutendsten Naturforschers gewährt, weil er zeigt, wie die Lösung eines rein chemischen Problems zur Lösung von anscheinend ganz entlegenen mehr physikalischen Problemen zwang und wie die Errichtung des Gebäudes der heutigen physikalischen Chemie nur dadurch möglich war, dafs der Verfasser die tiefsten Kenntnisse und die lebhaftesten Interessen auf den Gebieten der Chemie, der Physik und der Mathematik in sich verknüpfte. *Bdl.*

W. Nernst. Ueber die mit der Vermischung concentrirter Lösungen verbundene Aenderung der freien Energie [2]). — Bei den ideal verdünnten Lösungen ist die weitere Verdünnung von keiner Wärmetönung begleitet. Es ändert sich nur die freie Energie, nicht die Gesammtenergie. Bei einigen concentrirten Lösungen, insbesondere von Zinkchlorid und von Schwefelsäure, ist die bei der Verdünnung frei werdende Wärme der Aenderung der freien Energie gleich. Lösungen, bei denen das der Fall ist, bezeichnet Nernst als „ideal concentrirte Lösungen". Er stellt die Eigenschaften der ideal verdünnten denen der ideal concentrirten Lösungen gegenüber. Es wird vom Verfasser darauf hingewiesen, dafs die Abweichungen, welche die Dampfdruck- und Gefrierpunktserniedrigungen starker (1- bis 5-normaler) Lösungen von einfacher Proportionalität mit der hinzugefügten Molekülzahl aufweisen, mit der Verdünnungswärme im engen Zusammenhange stehen. *Bdl.*

---

[1]) Ber. 27, 6—19. — [2]) Ann. Phys. [2] 53, 57—68.

B. Moore. Ueber eine Beziehung zwischen der Oberflächenspannung und dem osmotischen Druck von Lösungen[1]). — Wenn man zwei Flüssigkeiten von verschiedener Oberflächenspannung in die beiden Schenkel eines U-Rohres bringt, die durch eine Capillare mit einander verbunden sind, so findet eine Bewegung aus der Flüssigkeit von kleiner in die von gröfserer Oberflächenspannung statt. Damit aber die Flüssigkeit aus dem Schenkel, in den sie durch Capillarattraction einströmt, in Folge des hydrostatischen Druckes nicht wieder durch den centralen Theil des Capillarrohres zurückfliefst, ist es nothwendig, dafs die Capillare so eng ist, dafs die gesammte Flüssigkeit in ihr sich innerhalb der capillaren Wirkungssphäre befindet. Das scheint, wie der Verfasser durch eine Ueberschlagsrechnung zu beweisen sucht, bei den in semipermeablen Wänden vorhandenen Capillaren der Fall zu sein. Wenn die Erscheinungen des osmotischen Druckes sich auf Oberflächenspannung zurückführen lassen sollen, so mufs die Oberflächenspannung der Lösungen gröfser sein als die des Lösungsmittels, und zwar proportional der Anzahl gelöster Moleküle oder Ionen; sie mufs bei verschiedenen gelösten Stoffen für isotonische Lösungen gleich sein und es mufs der Unterschied zwischen der Oberflächenspannung der Lösung und des Lösungsmittels für äquimolekulare Lösungen des gleichen Stoffes in verschiedenen Lösungsmitteln der gleiche sein. Der Verfasser führt aus der Literatur Gründe an, die für ein Zutreffen dieser Bedingungen sprechen. Dafs die Lösung einer Flüssigkeit von geringerer Oberflächenspannung in einer von gröfserer, etwa von Alkohol in Wasser, eine geringere Oberflächenspannung hat als das Wasser, erscheint dem Verfasser nicht als Widerspruch, weil ja in einem analogen Falle auch die Dampfspannung der Lösung nicht kleiner ist als die Dampfspannung des Lösungsmittels. *Bdl.*

H. Sentis. Ueber die Oberflächenspannung der Salzlösungen[2]). — Es wird eine Formel abgeleitet, welche den Einflufs des Salzes auf die Oberflächenspannung des Wassers zum Ausdruck bringt. Ist F die Oberflächenspannung der Lösung, f die des Wassers, u das Volumen von 100 Mol. Wasser, v das Volumen einer Lösung von n Mol. Salz in $100 - n$ Mol. Wasser, so ergiebt sich die Wirkung des Salzes durch die Formel:

$$\Phi = F - \frac{100 - n . f}{100 \sqrt[3]{v/u}}.$$

[1]) Phil. Mag. **38**, 279—285. — [2]) Compt. rend. **118**, 1132—1133.

Φ ist zwischen 0 und 25° unabhängig von der Temperatur; es ist bis zu hohen Concentrationen proportional n. Der Werth Φ/n ist für binäre Salze etwa 1,56 Dynen für den Centimeter, für ternäre 1,56 + 0,78, für quaternäre 1,56 + 2 . 0,78 etc. Letztere Beziehung gilt nur angenähert, wie die folgende Tabelle der Werthe Φ/n zeigt:

NH_4Cl	$NaCl$	KCl	KJ	$NaBr$	KCN	NH_4NO_3	$NaNO_3$
1,7	1,8	1,7	1,6	1,6	1,5	1,5	1,5
KNO_3	$AgNO_3$	$ZnSO_4$	$CuSO_4$	$FeSO_4$	$MgSO_4$	$MnSO_4$	$KMnO_4$
1,6	1,6	1,7	1,7	1,7	1,6	1,7	1,7
$KC_2H_3O_2$	$KClO_3$	$NaClO_3$	$CaCl_2$	$SrCl_2$	$BaCl_2$	$CuCl_2$	
1,4	1,3	1,3	2,3	2,8	2,5	2,1	
$ZnCl_2$	$MgCl_2$	$MnCl_2$	$Pb(NO_3)_2$	$Zn(NO_3)_2$	$Ba(NO_3)_2$	$Sr(NO_3)_2$	K_2SO_4
2,3	2,6	2,2	2,2	2,5	2,6	2,4	2,5
Na_2SO_4	$(NH_4)_2SO_4$	$NaHSO_4$	K_2CrO_4	$Mg(C_2H_3O_2)_2$	$Sr(C_2H_3O_2)_2$	$Al_2(SO_4)_3$	
2,4	2,6	2,6	2,4	2,0	1,9	3,2	

Bdl.

G. Magnanini. Ueber die Natur des osmotischen Druckes [1]. — Der Verfasser zeigt, dafs die Versuche von Naccari [2]) mit der Theorie des osmotischen Druckes in vollem Einklang stehen [3]). *Bdl.*

Walther Loeb. Ueber Molekulargewichtsbestimmung von in Wasser löslichen Substanzen mittelst der rothen Blutkörperchen [4]). — Der Verfasser hat sich mit der von Hamburger ausgearbeiteten Methode der Ermittelung isotonischer Lösungen beschäftigt, ohne Wesentliches daran zu ändern. Zum Schutz der Blutkörperchen vor Fäulnifs wurde ihnen Jodoform beigemengt. *Bdl.*

J. Verschaffelt. Dampfspannung und Feuchtigkeitsgehalt [5]). — Das Dalton'sche Gesetz, nach dem die Verdampfungsgeschwindigkeit proportional ist der Differenz zwischen der Maximaltension F und der bestehenden Dampfspannung f, wendet der Verfasser auf Salzlösungen an. In Berührung mit Luft ist der Gleichgewichtszustand erreicht, wenn die Wasserdampfspannung in der Luft genau gleich ist der Maximaltension des Wassers über der Salzlösung. Man kann so den Feuchtigkeitsgehalt der Luft aus der Gleichung $e = \frac{F_s}{F}$ bestimmen, wenn man ein Salz anwendet, dessen Dampfspannungen für verschiedene Temperaturen und Concentrationen bekannt ist. Da einerseits die specifische Verminderung des Dampfdruckes um so gröfser, je kleiner das

[1]) Gazz. chim. ital. **24**, I, 81—90. — [2]) JB. f. 1893, S. 47. — [3]) Vgl. JB. f. 1893, S. 48. — [4]) Zeitschr. physik. Chem. **14**, 424—432. — [5]) Bull. acad. roy. Sc. **28**, 261—275.

Molekulargewicht, andererseits die Erniedrigung der Dampfspannung der Concentration proportional ist, so sind die Salze am geeignetsten, die neben einem geringen Molekulargewicht eine grofse Löslichkeit besitzen, wie z. B. das Lithiumchlorid. Um der Lösung eine grofse Oberfläche zu geben, tränkt Verfasser Asbestpapier mit der Lösung. Es dauert einige Zeit, bis das Gleichgewicht eingetreten ist, dann aber folgt das mit Salzlösung durchtränkte Papier jeder Feuchtigkeitsänderung. Um die Empfindlichkeit der Methode kennen zu lernen, legt der Verfasser in einem Zimmer drei Blätter Filtrirpapier, die mit einer Lösung von Lithiumchlorid, Calciumchlorid und Calciumnitrat angefeuchtet waren, auf drei Krystallisirschalen und wägt die drei Blätter von Zeit zu Zeit rasch hinter einander. Aus einer der Arbeit beigefügten Tabelle ergiebt sich, dafs die drei Blätter ungefähr gleiche Gewichtsveränderungen erleiden. Verfasser giebt eine Anweisung, wie man auf Grund dieser Versuche mit einer Wage ein selbstregistrirendes Hygrometer bauen kann und hebt hervor, dafs man bei diesem Instrumente die Scala nicht empirisch bestimmt, sondern theoretisch berechnen kann. — Umgekehrt kann man auch aus dem Feuchtigkeitsgehalt der Luft auf die Dampfspannung einer Lösung schliefsen, die mit derselben im Gleichgewichte steht, worauf schon Tammann[1]), Charpy[2]) und Ewan und Ormandy[3]) hingewiesen haben. *Op.*

C. Dieterici. Ueber die Dampfdrucke wässeriger Lösungen bei 0° C.[4]). — Es wurde eine sehr exacte Methode zur Messung der Dampfdrucke ausgearbeitet; sie beruht auf Messung der Ausbauchungen einer gewellten Metallmembran, wie sie für Aneroidbarometer verwendet werden, mit Spiegel, Fernrohr und Scala. In den nebenstehenden Tabellen sind die Concentrationen in Normalitäten, die Dampfdrucke der wässerigen Lösungen in mm. Hg unter p_s und die relativen Dampfdruckerniedrigungen unter $\frac{p_w - p_s}{p_w}$ mitgetheilt. — Einen Widerspruch mit den Folgerungen der Dissociationstheorie erblickt der Verfasser darin, dafs die Dampfspannungserniedrigungen bei Lösungen von Elektrolyten der Concentration proportional oder schneller als diese anwachsen, während die Theorie fordert, dafs, wegen des Rückganges der Dissociation bei höheren Concentrationen, das Anwachsen langsamer erfolgen sollte als die Concentration.

---

[1]) JB. f. 1888, S. 185 ff. — [2]) JB. f. 1890, S. 171. — [3]) JB. f. 1892, S. 181. — [4]) Ann. Phys. [2] 50, 47—87.

Schwefelsäure			Phosphorsäure		
Concentration	$\frac{p_w - p_s}{p_w}$	p_s	Concentration	$\frac{p_w - p_s}{p_w}$	p_s
0,607	0,01835	4,535	0,984	0,02378	4,510
1,040	0,0363	4,452	2,278	0,05254	4,377
1,903	0,0728	4,284	4,020	0,1059	4,135
2,681	0,1199	4,065	7,914	0,2442	3,496
3,792	0,2059	3,664	12,74	0,4131	2,710
4,908	0,3003	3,238	22,47	0,6636	1,557
5,598	0,3597	2,952	39,88	0,8626	0,636
8,164	0,5495	2,077	Natriumhydroxyd		
9,430	0,6360	1,679	1,355	0,0414	4,429
11,69	0,7387	1,206	2,945	0,1030	4,144
16,19	0,8780	0,569	5,125	0,2201	3,598
22,18	0,9645	0,164	6,81	0,3234	3,118
Kaliumhydroxyd			8,795	0,4530	2,516
0,995	0,02832	4,489	11,86	0,6482	1,624
1,939	0,0571	4,356	14,90	0,7756	1,027
3,232	0,0922	4,196	$CaCl_2 + 6H_2O$		
4,846	0,1557	3,898	0,982	0,0443	4,415
7,214	0,2495	3,470	1,996	0,1046	4,137
11,94	0,4386	2,593	4,976	0,2876	3,296
19,14	0,6655	1,547	10,44	0,5065	2,277
31,23	0,8614	0,638	Glycerin		
Calciumjodid			2,309	0,04065	4,432
0,992	0,0440	4,417	5,581	0,1072	4,125
2,032	0,1069	4,122	9,581	0,1813	3,787
4,845	0,3432	3,033	20,16	0,3255	3,113
6,934	0,5065	2,285	39,51	0,5012	2,305

Die Gefrierpunkte verhalten sich der Theorie entsprechend. Der Unterschied zwischen den Curven der Erniedrigung des Dampfdruckes und des Gefrierpunktes läſst sich darauf zurückführen, daſs die Parallelität nur bestehen würde, wenn man die Verdünnungswärmen bei dem Kreisproceſs vernachlässigen dürfte, was nicht der Fall ist. Auch wenn man den Gefrierpunkt einer Lösung aus dem Schnittpunkt der Dampfdruckcurven von Lösung und Eis bestimmt, ergiebt sich, daſs der Satz von van 't Hoff über die Proportionalität von osmotischer Arbeit beim Gefrierpunkt des Lösungsmittels und Gefrierpunktsdepression nur bis zu Concentrationen von 0,1 bis 0,15 n mit 1 Proc. Sicherheit gilt. Bei höheren Concentrationen ergeben sich aus den Zahlen von Fischer über die Dampfdruckcurven von Wasser und Eis sehr

grofse Abweichungen, für normale Lösungen schon solche von 8 Proc. — Der Verfasser giebt zum Schlufs eine kinetische Ableitung der Lösungsgesetze, welche gestattet, den Factor *i* statt auf die elektrolytische Dissociation auf die Verschiedenheiten der „Wirkungssphären“ der Moleküle des gelösten Stoffes gegenüber den Molekülen des Lösungsmittels zurückzuführen. *Bdl.*

Svante Arrhenius. Ueber die Proportionalität zwischen Gefrierpunktserniedrigung und osmotischem Druck [1]). — In der vorstehenden Abhandlung hat Dieterici auf Grund der Zahlen von Fischer über die Dampfdrucke von Wasser und Eis unter 0° die Proportionalität zwischen Gefrierpunktserniedrigung und osmotischem Druck bestritten. Es sind aber die Zahlen von Fischer sehr fehlerhaft. Benutzt man die von Juhlin bestimmten Werthe, so ergiebt sich die Proportionalität zwischen Gefrierpunktserniedrigung und osmotischem Druck, noch wenn die erstere 18° beträgt, mit einer innerhalb der Fehlergrenzen bleibenden Abweichung. *Bdl.*

C. Dieterici. Ueber die Beziehung von Gefrierpunktsdepression und osmotischem Druck von Lösungen [2]). — Der Verfasser gesteht zu, dafs die Beobachtungen von Fischer mangelhaft sind und dafs die aus ihnen gezogenen Schlüsse nicht zutreffen. Dafs aber allgemein Proportionalität zwischen Gefrierpunktsdepressionen und osmotischem Druck bis zu Gefrierpunktserniedrigungen von 10° bestehe, ist nicht richtig. Der Verfasser leitet durch einen Kreisprocefs eine strenge Formel für die Beziehung zwischen osmotischem Druck und Gefrierpunktserniedrigung ab. Darin spielt auch die Verdünnungswärme und die Differenz der specifischen Wärmen des Lösungsmittels im festen und flüssigen Zustande eine Rolle. Nur wenn die Verdünnungswärme 0 ist, gilt für Wasser, und nur für dieses aus einem mehr zufälligen Grunde die Proportionalität bis zu Depressionen von 10°. Für andere Lösungsmittel gilt auch bei der Verdünnungswärme 0 die Proportionalität nicht so weit. Des Verfassers Formel, die auch die Verdünnungswärme berücksichtigt, ergiebt für Chlornatrium, Chlorkalium und Chlorcalcium auch bei hohen Concentrationen eine ausgezeichnete Uebereinstimmung zwischen den aus den Dampfdrucken und aus den Gefrierpunktserniedrigungen berechneten osmotischen Drucken. *Bdl.*

Thomas Ewan. Ueber den osmotischen Druck von Lösungen von endlicher Concentration [3]). — Unter Berücksichtigung der Ver-

---

[1]) Ann. Phys. [2] 51, 493—499. — [2]) Daselbst [2] 52, 263—274. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. 14, 409—423.

dünnungswärmen und der beim Verdünnen auftretenden Volumenänderungen leitet der Verfasser durch einen Kreisprocefs eine auch für höhere Concentrationen streng gültige Formel für den Zusammenhang zwischen osmotischer Arbeit und Gefrierpunktserniedrigung ab. Es ergiebt sich daraus auch eine Formel für die Berechnung der Dampfdruckerniedrigung aus der Gefrierpunktserniedrigung, die zwischen Concentrationen von 1,8 bis 16,8 g Wasser auf 1 g Schwefelsäure, also bei Gefrierpunktserniedrigungen von 2,3 bis 60,3° mit der Beobachtung gut übereinstimmt. Gewisse Fehler in der von Dieterici (siehe S. 48) gegebenen Ableitung werden dabei berichtigt. Es werden ferner strenge Formeln für den Zusammenhang zwischen osmotischem Druck und Concentration abgeleitet. Die Molekulargefrierpunktserniedrigung ist gröfser, als dem Ausdruck $0,02\, T^2/W$ entspricht, wenn die Verdünnungswärme positiv ist, und kleiner, wenn sie negativ ist. Für Rohrzucker wurden die Verdünnungswärmen aus den Gefrierpunktserniedrigungen berechnet und experimentell bestimmt. Die Abweichungen sind zum Theil sehr beträchtlich. *Bdl.*

A. Ponsot. Beziehung zwischen den Maximaldampfspannungen von Wasser, Eis und einer Salzlösung beim Erstarrungspunkt dieser Lösung [1]. — Es wird die Formel abgeleitet:

$$R\,T \log \frac{F}{f} = E\left[\frac{l_0}{T_0}\,(T_0 - T_1) - (C_e - C_g)\,T\left(\frac{T_0 - T}{T} - \log \frac{T_0}{T}\right)\right].$$

Darin bedeuten F und f die Dampfspannungen des Wassers und des Eises resp. der damit im Gleichgewicht befindlichen Lösung, C das mechanische Wärmeäquivalent, l_0 die Schmelzwärme des Eises, C_0 und C_1 die specifischen Wärmen von Wasser und Eis, T_0 und T_1 der absolute Erstarrungspunkt des Wassers und der Lösung. Zur Prüfung der Formel dienten die Werthe f von Juhlin und von Fischer. Die beobachteten Dampfdrucke stimmen mit den berechneten noch bis zu Depressionen von 10° überein. *Bdl.*

J. J. van Laar. Ueber die genauen Formeln für den osmotischen Druck, für die Aenderungen der Löslichkeit, für Gefrierpunkts- und Siedepunktsänderungen, und für die Lösungs- und Verdünnungswärmen bei in Lösungen dissociirten Körpern [2]. — Es kann auf die auf der Grundlage des thermodynamischen Potentials durchgeführte Rechnungsweise, die auch für concentrirte Lösungen gültige Formeln ergiebt, nur hingewiesen werden. *Bdl.*

[1]) Compt. rend. **119**, 731—733. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. **15**, 456—497.

F. W. Küster. Ueber Löslichkeitsverminderung. Vorläufige Mittheilung [1]). — Wie ein gelöster Stoff den Dampfdruck des Lösungsmittels herabdrückt, verringert er auch dessen Löslichkeit in einem zweiten Lösungsmittel und man kann, wie Nernst [2]) gezeigt hat, auch diese Löslichkeitsverminderung ebenso wie die Dampfdruckerniedrigung zur Bestimmung des Molekulargewichtes des gelösten Stoffes benutzen. Voraussetzung ist, dafs das zweite Lösungsmittel in dem ersten nicht zu sehr löslich ist und nicht zu viel von diesem selbst auflöst. Der Verfasser prüfte die Verwendbarkeit des Phenols als erstes, einer Salzlösung als zweites Lösungsmittel. Die Löslichkeit des Phenols vor und nach Zusatz des gelösten Stoffes in der Salzlösung wurde mafsanalytisch bestimmt. Es zeigte sich bei Verwendung von Benzol, Chloroform und Vinyltribromid als gelöste Stoffe, dafs sich constantes Molekulargewicht nur ergiebt, wenn man für die Volumenänderung, die das Phenol durch die Auflösung der untersuchten Körper erfährt, eine Correction anbringt. Die „Constante", die an Stelle des theoretischen Werthes 1 in die Gleichung einzuführen ist, damit man das Molekulargewicht erhält, ist im Mittel 1,15, schwankt aber beträchtlich. Aehnliche Schwankungen ergeben sich auch aus Versuchen von Nernst mit anderen Lösungsmitteln. Sie sind darauf zurückzuführen, dafs z. B. in dem vom Verfasser untersuchten Beispiel das Phenol aus der Salzlösung Wasser aufnimmt. Setzt man zum Phenol Benzol, so wird dadurch die Löslichkeit des Wassers erniedrigt. Es wird also die Anzahl der im Phenol gelösten Moleküle kleiner, als dem Zusatz von Benzol entspricht, und dadurch wird auch die Löslichkeitserniedrigung kleiner. *Bdl.*

F. W. Küster. Ueber eine auf Titration gegründete Methode der Molekulargewichtsbestimmung an gelösten Substanzen [3]). — Es wird die Ausführung der oben erwähnten Molekulargewichtsbestimmungen von Benzol, Chloroform und Vinyltribromid aus der Löslichkeitsverminderung des für sie als Lösungsmittel dienenden Phenols in gesättigter Kochsalzlösung beschrieben. Die Bestimmung des gelösten Phenols erfolgte mafsanalytisch durch Versetzen der wässerigen Phenollösung mit gemessener Bromid-Bromatlösung und Zurückmessen des überschüssigen freien Broms mit Jodkalium und Thiosulfat. *Bdl.*

C. E. Linebarger. Einige Modificationen von Beckmann's Siedeapparaten [4]). — Der Verfasser empfiehlt statt der geneigten

---

[1]) Ber. 27, 324—328. — [2]) JB. f. 1890, S. 211. — [3]) Ber. 27, 328—331. — [4]) Chem. News 69, 279—280.

einen senkrechten Kühler zu benutzen, weil dieser gestattet, auch pulverförmige Substanzen ohne Verlust in den Siedeapparat einzuführen. Man verwendet am besten ein oben erweitertes Siederohr, damit der Stopfen den Rückflufskühler neben dem Thermometer bequem aufnehmen kann. Das obere Ende des Rückflufskühlers verschliefst man durch ein engeres, oben offenes, unten zugeschmolzenes Rohr, welches seitliche Oeffnungen in der Nähe des unteren Endes enthält. Dadurch wird eine vollständigere Condensation des Dampfes erreicht. Der Verfasser empfiehlt auch die Verwendung eines aus vergoldetem Kupferblech hergestellten inneren statt des gewöhnlichen Liebig'schen Kühlers. *Bdl.*

Victor Gernhardt. Ueber eine Vorrichtung zur Verhütung des Siedeverzuges [1]). — Statt des eingeschmolzenen Platinstiftes kann man auch einen oder mehrere angeschmolzene Stifte von rothem Einschmelzglas zur Aufhebung des Siedeverzuges benutzen. *Bdl.*

Ernst Beckmann. Beiträge zur Bestimmung von Molekulargröfsen. I. Zur Praxis der Siedepunktsmethode [2]). — Bei den Apparaten ohne Dampfmantel ist der eingeschmolzene Platinstift das geeignetste Mittel, den Siedeverzug aufzuheben. Rothes Einschmelzglas hat der Verfasser für diesen Zweck schon früher verwendet (vgl. Gernhardt, vorstehendes Referat). Es leistet aber nicht so viel wie der Platinstift. Die Verwendung von Füllmaterial zur Erreichung eines constanten Siedens hat der Verfasser zuerst gelehrt. Es werden für die Apparate mit Dampfmantel Dampfmäntel aus Porcellan beschrieben. Ferner wird die geeignetste Form des Siederohrs, Rückflufskühlers, des Heizkästchens, der Brenner und der Pastillenpresse besprochen und die Einführung der zu untersuchenden Substanz in Pastillen empfohlen. Die Handhabung des vom Verfasser angegebenen Thermometers wird erläutert. Es wird die Correction angegeben, die anzuwenden ist, wenn man das Thermometer bei verschiedenen Temperaturen benutzt. Sie ist meist so klein, dafs sie vernachlässigt werden kann. Der Verfasser wahrt sich gegenüber Raoult die Priorität für Einzelheiten in der Ausführung der Siedemethode. *Bdl.*

C. E. Linebarger. Die Siedepunkte verdünnter Lösungen von Wasser in Alkohol und in Aether [3]). —

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1894, S. 328. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 15, 656—680. — [3]) Chem. News 70, 52—53.

Siedepunkte von Alkohol (756 mm) Theile Wasser in 100 Thln. Alkohol		Siedepunkte von Aether (750 mm) Theile Wasser in 100 Thln. Aether	
0	78,1°	0	34,4°
0,241	78,090	0,122	34,322
0,876	78,078	0,176	34,299
1,810	78,053	0,178	34,295
2,443	78,009	0,311	34,235
4,497	77,990	0,417	34,210
5,898	78,011	0,517	34,180
9,222	78,088	0,657	34,158
10,650	78,198	0,821	34,128
16,856	78,440	1,092	34,098
18,781	78,583	1,320	34,074
		1,326 (gesättigt)	34,070

Bdl.

F. M. Raoult. Die Dichten gesättigter Dämpfe und ihre Beziehungen zu den Gesetzen der Erstarrung und Verdampfung der Lösungsmittel [1]). — Der theoretische Zusammenhang zwischen Dampfdruckerniedrigung, Siedepunktserhöhung und Gefrierpunktserniedrigung wird erläutert. Eine Abweichung von dem theoretischen Werthe der Dampfdruckerniedrigung stellt sich scheinbar heraus, wenn man annimmt, dafs die gesättigten Dämpfe die theoretischen Dichten haben. Umgekehrt können die gefundenen Abweichungen dazu dienen, das Verhältnifs der wirklichen Dampfdichten zu den theoretischen festzustellen. Dieses Verhältnifs hat Raoult für verschiedene Lösungsmittel bestimmt. Es ist für Wasser 1,02, Alkohol 1,01, Aether 1,04, Schwefelkohlenstoff 0,99, Benzol 1,01 und Essigsäure 1,63. Diese Zahlen stimmen ausgezeichnet mit den von Ramsay und anderen experimentell direct bestimmten Dichten der gesättigten Dämpfe im Vergleich zu den theoretischen Dichten überein. *Bdl.*

Harry C. Jones. Ueber die Bestimmung des Gefrierpunktes von verdünnten Lösungen einiger Säuren, Alkalien, Salze und organischen Verbindungen [2]). — Verfasser hat zunächst die Dissociation von Lösungen von Chlorwasserstoff in Wasser in Concentrationen zwischen 0,1228 bis 0,001 222 normal untersucht. Bei der letztgenannten Concentration beträgt der Dissociationsgrad 99,2 Proc., bei ersterer 88,8 Proc. Die Säure dissociirt stärker als

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 13, 187—190. — [2]) Daselbst 12, 623—656.

ihre Salze und die Dissociation nimmt mit steigender Concentration regelmäfsig ab. Die Schwefelsäure, in Lösung von 0,1165 bis 0,001348 normal untersucht, zerfällt in drei Ionen, wobei aus der Gefrierpunktserniedrigung nicht hervorgeht, inwieweit Spaltung in H und HSO_4 und 2H und SO_4 vor sich geht. Bei der gröfsten Verdünnung betrug der Dissociationsgrad 93,2 Proc., bei der geringsten 53,1 Proc. Mit steigender Concentration sinkt demnach die Dissociation erheblich. Die Säure ist weniger dissociirt als ihr Kaliumsalz. Die Resultate bei der Salpetersäure, die in Lösungen von 0,1059 bis 0,001054 normal untersucht wurde, waren analog denen bei der Salzsäure. Die erhaltene Ionenspaltung lag zwischen 100,8 und 86,6 Proc. Die Dissociation der Phosphorsäure ist weit geringer, und die Säure wohl bei den untersuchten Concentrationen nur in zwei Ionen zerfallen. Eine Säure von 0,001093 normal zeigte eine Dissociation von 88,8 Proc., eine Säure von 0,1717 nur 21,0 Proc. Lösungen von KOH von 0,001069 normal bis 0,1109 normal zeigten Dissociationsgrade, die von 98,0 Proc. regelmäfsig auf 82,3 Proc. sanken. Kalihydrat ist fast in gleichem Mafse wie KCl dissociirt, aber geringer als die Salzsäure. Während eine Lösung von 0,001058 normal NaOH den Dissociationsgrad von 100 Proc. aufwies, zeigte eine Lösung von 0,09330 nur 80,9 Proc. Während die Ammoniaksalze normal dissociirt sind, ergeben sich für das Ammonhydrat abnorm niedrige Werthe. Eine Lösung von 0,002310 normal ergab die Ionenspaltung von 21,4 Proc., eine Lösung von 0,05016 normal hatte den Dissociationsgrad von 3,8 Proc. Concentrirtere Lösungen konnten nicht gemessen werden, da sonst Fehler durch Verdunstung von Ammoniak entstehen. Kaliumcarbonat ist weitgehend dissociirt, eine Lösung von 0,00135 normal zeigte den Dissociationsgrad von 98,6°. In einer Lösung von 0,001515 war Na_2CO_3 zu 98,4 Proc. in Ionen zerfallen, also ebenso stark wie das Kaliumcarbonat. Bei zunehmender Concentration sinkt jedoch die Dissociation von Na_2CO_3 schneller. Ein Vergleich mit den von Kohlrausch durch Leitfähigkeit ermittelten Dissociationen ergab eine genügende Uebereinstimmung. Ferner wurde eine Reihe von organischen Substanzen geprüft, hauptsächlich zu dem Zwecke, die Constante für das Wasser mit möglichster Genauigkeit zu ermitteln. Beim Rohrzucker ergab sich dabei das überraschende Resultat, dafs die Molekularerniedrigung bei einem gewissen Punkte ein Minimum zeigt, und von diesem an sowohl bei gröfserer als auch geringerer Concentration zunimmt. Das Minimum liegt etwa bei 0,1 normal; genau ebenso verhält sich Dextrose. Bei

Harnstoff wird die Mol.-Erniedrigung von 0,1 normal an constant für höhere Concentrationen. Phenol zeigt kein Minimum. Auch für Aethyl- und Propylalkohol wird der Werth der Constante für Concentrationen über 0,1 normal unveränderlich. Bei verdünnteren Lösungen ist die Erniedrigung bei C_2H_5OH gröfser als bei dem Homologen. Eine Lösung von Bernsteinsäure von 0,002023 war zu 20,3 Proc., eine Lösung von Essigsäure von 0,002387 zu 10,8 Proc. dissociirt. Diese Werthe bei der Bernsteinsäure weichen beträchtlich von denen von Ostwald aus der Leitfähigkeit ermittelten Werthen ab. Aus den Daten für Harnstoff, Aethyl- und Propylalkohol berechnet sich die Constante für das Wasser zu 1,87, während van 't Hoff dafür 1,89 berechnete. *Mr.*

Spencer U. Pickering. Prüfung einiger neuerer Gefrierpunktsbestimmungen [1]. — Verfasser unterzieht die Arbeiten von H. Jones [2] einer eingehenden Kritik, aus der sich ergab, dafs Nichtelektrolyte ebenso wie Elektrolyte eine abnorm hohe Gefrierpunktserniedrigung besitzen. Verfasser stellt Jones' Resultate graphisch dar und es ergeben sich Abweichungen sowohl von den Tabellen von Loomis und Raoult, als auch von den vom Verfasser früher gefundenen Werthen. Auch mit den Tabellen, die sich aus Kohlrausch's Leitfähigkeitsbestimmungen ergeben, stimmen die Werthe von Jones schlecht überein. Während bei Verfassers früheren Untersuchungen ein Fehler von 0,001° vorhanden war, sind in den Angaben von Jones Fehler von mindestens 0,01° enthalten. Hierdurch erklären sich die Abweichungen von den Zahlen anderer Autoren und hierauf sind auch die von Jones an Nichtelektrolyten beobachteten abnorm hohen Gefrierpunktserniedrigungen zurückzuführen. Verfasser bespricht zum Schlufs eingehend die von Jones für Schwefelsäure gefundenen Zahlen, die mit den vom Verfasser früher ermittelten sehr gut übereinstimmen. Bei der graphischen Darstellung dieser Werthe zeigt die Curve an denselben Stellen Knicke, an denen sie Verfasser gefunden hat. *Op.*

Harry C. Jones. Die Resultate der Messungen der Gefrierpunkte verdünnter Lösungen [3]. — Die Arbeit enthält eine Erwiderung auf Pickering's Kritik über die Untersuchungen des Verfassers. Pickering hatte zur Prüfung der Versuche von Jones die gefundenen Werthe graphisch dargestellt, wobei er von der gefundenen Gefrierpunktserniedrigung ein constantes Viel-

---

[1] Chem. Soc. J. 65, 293—312. — [2] JB. f. 1893, S. 77—83; vorstehendes Referat. — [3] Chem. News 69, 249—251.

faches der Concentration abzog und die Differenz mit der Concentration in Beziehung setzte. Verfasser weist dem gegenüber darauf hin, dafs hierdurch die experimentellen Fehler vergröfsert werden und zwar in verschiedenem Mafse an verschiedenen Stellen. — In einer an diese Veröffentlichung anknüpfenden Discussion bemerkt Pickering, dafs durch seine Correction die Lage der Curve nicht geändert werde. *Op.*

E. H. Loomis. Ueber ein exacteres Verfahren bei der Bestimmung von Gefrierpunktserniedrigungen[1]). — Eine wesentliche Fehlerquelle der Bestimmungen von Gefrierpunktserniedrigungen erkannte der Verfasser in dem Einflusse des Kältebades auf die Temperatur der Lösung. Um diese Fehlerquelle möglichst klein zu machen, umgiebt der Verfasser die Gefrierröhre mit einer Kältemischung, dem „Schutzbad", deren Temperatur nur 0,3° unter der zu bestimmenden Gefriertemperatur liegt. Aufserdem macht er die Gefrierröhre länger als sonst, um auch die Einwirkung der Aufsentemperatur möglichst auszuschliefsen. Die Gefrierröhre bringt man zunächst 20 Minuten in das Schutzbad, um alle Theile auf 0° abzukühlen, dann in ein „Gefrierbad" von — 10° zur Eisbildung und dann in das „Schmelzbad" von 0°, in welchem schon durch Umrühren das Eis fast zum Verschwinden gebracht wird. Sobald das geschehen ist, kommt die Gefrierröhre wieder in das „Gefrierbad", wo die Temperatur auf 0,1 bis 0,2° unter den Schmelzpunkt fällt und von da schnell in das Schutzbad. Damit sich das Thermometer sicher einstellt, wird sein Ende beständig mit einem elektrisch betriebenen Hammer geklopft. Gleichzeitig wird die Flüssigkeit im Gefrierbade und Schutzbade gerührt. Das Thermometer erreicht nach zwei Minuten seinen höchsten constanten Standpunkt. Die Bestimmungen sind auf 0,001° genau. Die Correction für die Concentrationszunahme in Folge der Eisausscheidung ist klein und leicht zu berechnen. — In der umstehenden Tabelle bezeichnet m die Anzahl Grammmoleküle im Liter der Lösung. Die Resultate, die im Allgemeinen mit den nach der Leitfähigkeit zu erwartenden gut übereinstimmen, stehen im guten Einklang mit den von Jones[2]) nach anderen Methoden erhaltenen.

---

[1]) Ann. Phys. [2] 51, 500—523. — [2]) JB. f. 1893, S. 77; dieser JB., S. 54.

Molekularerniedrigung $= \frac{\Delta}{m}$.

m	NaCl	Rohrzucker	$MgSO_4$	H_2SO_4	$C_2H_5 . OH$	H_3PO_4	Harnstoff
0,01	3,674	1,705	2,662	4,493	1,720	2,310	1,722
0,02	3,597	1,773	2,554	4,310	1,755	2,172	—
0,03	3,560	1,818	2,473	—	1,769	—	1,760
0,04	3,541	1,822	2,442	—	1,822	—	—
0,05	3,531	1,842	2,399	4,130	1,787	2,007	1,813
0,06	3,529	1,858	2,362	—	1,799	—	—
0,07	3,510	1,865	2,319	—	—	—	—
0,10	3,484	1,897	2,231	3,968	1,825	1,886	1,824
0,15	—	1,923	—	—	1,830	—	—
0,20	3,439	1,959	2,079	3,850	—	1,791	1,835

Bdl.

F. Kohlrausch. Bemerkung zu der obigen Abhandlung von Herrn Loomis[1]). — Die Uebereinstimmung der Resultate von Loomis mit denen von Jones erstreckt sich nicht auf die von Jones später mitgetheilten Versuchsergebnisse[2]). Es wäre möglich, dafs das von Jones gewählte sehr grofse Thermometer zu Fehlern Veranlassung gab, wegen der Unvollkommenheit seines Wärmeausgleiches oder wegen elastischer Nachwirkungen in Folge der durch die beträchtlichen Höhenunterschiede der Quecksilbersäulen verursachten Druckschwankungen. *Bdl.*

Harry C. Jones. Die Erniedrigung des Gefrierpunktes des Lösungsmittels durch Elektrolyte[3]). — Eine wiederholte Nachprüfung ergab, dafs die von Kohlrausch oben angeführten Gründe einen in Betracht kommenden Fehler der Bestimmungen des Verfassers nicht verursacht haben können. Es scheint aber, dafs die Prüfung der untersuchten Stoffe durch Loomis nicht ausreicht, um deren chemische Reinheit zu garantiren. Vielleicht beruhen hierauf die namentlich bei verdünnteren Lösungen hervortretenden Abweichungen. *Bdl.*

Mejer Wildermann. Der experimentelle Beweis der van 't Hoff'schen Constante, des Arrhenius'schen Satzes, des Ostwald'schen Verdünnungsgesetzes in sehr verdünnten Lösungen[4]). — Einen Hauptfehler der bisherigen Gefrierpunktsbestimmungen hat Lewis (siehe S. 60) bei seiner Methode vermieden. Er be-

[1]) Ann. Phys. [2] 51, 524—528. — [2]) JB. f. 1893, S. 82, 83. — [3]) Ann. Phys. [2] 53, 392—395. — [4]) Zeitschr. physik. Chem. 15, 337—357.

steht darin, dafs der Gefrierpunkt des Wassers meist falsch bestimmt wird, weil sich in der unterkühlten Flüssigkeit, wenn diese aus reinem Wasser besteht, eine zusammenhängende Eiskapsel um das Thermometer bildet, die die Wärme schlecht leitet. In Lösungen bildet sich diese Kapsel nicht. Bei Vermeidung der Eiskapsel in allen Fällen erhielt der Verfasser für Rohrzucker zwischen 0,019 und 0,086 Mol. im Liter die Constante 184,3 bis 189, für Harnstoff zwischen 0,009 und 0,1112 Mol. 186,1 bis 195,8, für Alkohol zwischen 0,006 und 0,204 180,8 bis 186,9. Die zu niedrigen Werthe bei Alkohol sind wahrscheinlich durch ungenaue Gehaltsbestimmungen verursacht. Die van 't Hoff'sche Constante ist 189, wenn die Schmelzwärme des Wassers 79, und 187, wenn sie 80 Cal. beträgt. Man kann sich von den Fehlern bei der Untersuchung von reinem Wasser unabhängig machen, wenn man die Gefrierpunktserniedrigungen nicht vom reinen Wasser aus rechnet, sondern von einer verdünnten Lösung, indem man also die durch weiteren Zusatz des gelösten Stoffes verursachte Erniedrigung zur Berechnung der Molekulardepression benutzt. Man erhält dann sowohl aus den Bestimmungen des Verfassers als aus denen von Jones[1]) nahezu die theoretische Constante. — Einen Beweis des Arrhenius'schen Satzes erblickt der Verfasser darin, dafs seine Beobachtungen an Schwefelsäure, Chlorkalium, Dichloressigsäure, Trichloressigsäure und o-Nitrobenzoësäure Dissociationswerthe ergeben, die zum Theil den aus der Leitfähigkeit berechneten nahe liegen. Theilweise sind die Unterschiede recht beträchtlich. — Die aus den Gefrierpunktserniedrigungen berechneten Dissociationsgrade von Dichloressigsäure und o-Nitrobenzoësäure ergeben eine ziemlich gute Constante des Ostwald'schen Verdünnungsgesetzes. *Bdl.*

Mejer Wildermann. Zur Bestimmung des Gefrierpunktes des Wassers[2]). — Es wurde experimentell geprüft, ob die Bildung der Eiskapsel um das Thermometer in reinem Wasser thatsächlich den Fehler der Bestimmung des Gefrierpunktes verursacht. Die Bildung der Eiskapsel wurde vermieden, indem im Wasser die Eisabscheidung bewirkt wurde, ehe das Thermometer eingesetzt wurde. Es ergab sich dann immer, dafs bei Vermeidung der Eiskapsel der Gefrierpunkt um 0,0015 bis 0,0017° höher gefunden wurde, als bei Bildung der Eiskapsel. Derselbe Unterschied liefs sich auch aus den Versuchen mit Rohrzucker, Alkohol und Harnstoff berechnen. *Bdl.*

---

[1]) Dieser JB. S. 54. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 15, 358—364.

Percy Benedict Lewis. Methode zur Bestimmung der Gefrierpunkte von sehr verdünnten Lösungen[1]). — Wildermann veröffentlicht die Beschreibung der von dem inzwischen verstorbenen Verfasser ausgearbeiteten Methode, deren sich Wildermann selbst bei seinen Versuchen bedient hat. Die Beobachtungen erfolgten meist mit Hülfe eines in $^1/_{1000}{}^0$ eingetheilten Thermometers. Es wurden die Bedenken geprüft, die Kohlrausch (vgl. S. 58) gegen die Verwendung eines zu langen Thermometers erhoben hat. Nach der Ansicht von Wildermann ist die Methode des Verfassers, deren Einzelheiten hier nicht wiedergegeben werden können, für Depressionen bis 0,2° die bestmögliche; für höhere Depressionen kann sie noch verbessert werden.
Bdl.

W. Nernst und R. Abegg. Ueber den Gefrierpunkt verdünnter Lösungen[2]). — Die Unterschiede der Bestimmungen von Jones und von Loomis (dieser JB. S. 54 u. 57) lassen darauf schliefsen, dafs sie durch eine noch nicht erkannte Fehlerquelle verunziert sind. Diese fanden die Verfasser darin, dafs die abgelesene Gefriertemperatur nicht die richtige ist, sondern dafs sie beeinflufst ist einmal durch die Strahlung und Leitung vom Kühlgefäfs und sodann dadurch, dafs das Gleichgewicht zwischen Eis und Flüssigkeit sich nicht momentan einstellt. Als Convergenztemperatur t_0 bezeichnen die Verfasser die Temperatur, der die Lösung zustreben würde, wenn kein Gefrieren stattfinden würde. Es ergiebt sich t_0 aus den Temperaturen t_1 und t_2, die unter bestimmten Bedingungen, insbesondere bei bestimmter Rührgeschwindigkeit und bestimmter Temperatur des Kühlbades, das Gefriergefäfs in den Zeiten z_1 und z_2 einnimmt, wenn keine Eisausscheidung erfolgt. Es gilt dann die Newton'sche Gleichung

$$k(z_2 - z_1) = log\ nat\ \frac{t_0 - t_1}{t_0 - t_2}.$$

k und t_0 werden durch besondere Versuche bestimmt. Weil die Einstellung des Gleichgewichtes zwischen Eis und Lösung nicht momentan erfolgt, ist die beobachtete Temperatur t zur Zeit z von der wahren Gefriertemperatur T_0 verschieden. Sind zu den Zeiten z_1 und z_2 die Temperaturen t_1 und t_2 beobachtet worden, so gilt:

$$K(z_2 - z_1) = log\ nat\ \frac{T_0 - t_1}{T_0 - t_2}.$$

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 15, 365—385. — [2]) Daselbst, S. 681—693.

Aus beiden Gleichungen ergiebt sich durch Superposition:

$$t' = T_0 - \frac{k}{K}(t' - t_0).$$

K läfst sich experimentell aus der Geschwindigkeit bestimmen, mit der sich das Gleichgewicht zwischen Lösung und Eis herstellt. Für reines Wasser und Lösungen von Chlornatrium und Alkohol hat K einen so grofsen Werth, dafs die Correction vernachlässigt werden kann. Dagegen ist die Correction wesentlich bei der Einstellung des Gleichgewichtes zwischen Eis und Rohrzuckerlösung. Hier führt die Correction für Concentrationen zwischen 0,018 und 0,127-normal zu constanten Werthen der Molekulardepression, die mit dem theoretischen Werthe übereinstimmen. Wegen des gröfseren Einflusses der Convergenztemperatur bei den Versuchsanordnungen von Loomis und von Jones und wegen der Nichtberücksichtigung der langsamen Gleichgewichtseinstellung sind deren Werthe fehlerhaft. *Bdl.*

A. Ponsot. Ueber eine neue Methode zur Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung von Lösungen [1]). — Man sucht eine Anzahl von Kryohydraten aus und umgiebt mit einem bestimmten von unten, von der Seite und von oben das Gefäfs, in dem sich die zu untersuchende Lösung befindet. Da die Temperatur eines theilweise geschmolzenen Kryohydrats ganz constant bleibt, ist die zu untersuchende Lösung auf allen Seiten von constanter Temperatur umgeben und nimmt diese genau an. Die durch Strahlung und Leitung verursachten Fehler der Temperaturbestimmung fallen weg. Wenn sich in der Lösung Eis abgeschieden hat und der Temperaturausgleich vollständig ist, nimmt man eine Probe des flüssig gebliebenen Antheils der Lösung heraus und analysirt es. Dadurch bestimmt man direct die Zusammensetzung der mit dem Eis im Gleichgewicht befindlichen Flüssigkeit und braucht keine Correction für die Concentrationsänderung durch Eisabscheidung. Die Gefäfse aus Messing, die das Kryohydrat enthalten, sind mit Tuch umkleidet, um die Strahlung von aufsen zu eliminiren. Das Rühren erfolgt, indem das die untersuchte Lösung enthaltende Gefäfs gedreht wird, während das Thermometer, ein Glasstab und ein Glasrohr feststehen. Zur Bestimmung des Nullpunktes bringt man in die umgebenden Gefäfse statt des Kryohydrates Wasser mit Eis und umgiebt sie von aufsen mit einer Kältemischung von — 1 bis — 2°. *Bdl.*

Richard Abegg. Studien über Gefrierpunkte concentrirter

[1]) Compt. rend. **118**, 977—980.

Lösungen [1]. — Um über die Abweichungen concentrirter Lösungen von den Gasgesetzen einen Aufschlufs zu erhalten, hat der Verfasser Gefrierpunktserniedrigungen bis zu 15°, bei Concentrationen bis über 7-normal gemessen. Untersucht wurden wässerige Lösungen von Rohrzucker, Glycerin, Citronensäure, Weinsäure, Aethylalkohol, Methylalkohol, Ameisensäure, Essigsäure, Aceton, Chloralhydrat, Propylalkohol, Isopropylalkohol, Propionsäure, Allylalkohol, Methylformiat, Methylacetat, Aethylformiat, Dextrose, Lävulose und Milchsäure. Es wurden die molekularen Gefrierpunktserniedrigungen berechnet nach der Definition von Arrhenius, wonach eine Lösung normal ist, die 1 g-Mol. im Liter der Lösung enthält und nach der von Raoult, die die Gehalte in Grammmolekülen für 1000 g Wasser angiebt. Bei der Concentrationsrechnung nach Arrhenius steigt die Molekularerniedrigung für die meisten Stoffe — eine Ausnahme macht nur die Propionsäure — bei steigender Concentration stark an. Es ist die Abweichung bei den verschiedenen Stoffen deren Molekulargewicht nahezu proportional. Berechnet man dagegen die Molekularerniedrigungen nach Raoult, so sind die Abweichungen von dem Normalwerth auch bei höheren Concentrationen ziemlich klein und ebenso oft negativ wie positiv. Ein deutlicher Einflufs des Molekulargewichtes und der Constitution ist nicht zu erkennen. Die nach der Arrhenius'schen Rechnungsweise erhaltenen Regelmäfsigkeiten in den Abweichungen liegen wahrscheinlich mehr in der Rechnungsweise als in den Dingen selbst. Führt man die nach Raoult erhaltenen zu kleinen Depressionen auf Polymerisation der gelösten Moleküle zurück und extrapolirt auf die Polymerisation des reinen, nicht gelösten, Stoffes, so erhält man vielfach, namentlich bei den Fettsäuren, bei Propyl- und Allylalkohol, nicht aber bei Methyl- und Aethylalkohol, Polymerisationswerthe, die mit den von Ramsay und Shields aus den Temperaturcoëfficienten der Oberflächenspannung erhaltenen qualitativ übereinstimmen. — Es wurden ferner die Gefrierpunkte concentrirter Lösungen in *Eisessig* von Methylacetat, Aethylformiat, Aethylacetat, Propylacetat, Aethylbutyrat, Amylformiat, Amylacetat, Aethylvalerat, Phenol und Benzaldehyd und in *Benzol* von den genannten Estern und von Aethyloxalat und von Anethol bestimmt. Auch hier ergab die Rechnungsweise nach Arrhenius meist ein starkes Ansteigen, die nach Raoult immer ein dem Zahlenwerthe nach geringeres Fallen der Molekulardepression bei steigendem Molekulargewicht. Es wurde nach den

[1] Zeitschr. physik. Chem. **15**, 208—261.

von Arrhenius abgeleiteten Beziehungen zwischen Gefrierpunktserniedrigungen und osmotischer Arbeit der Betrag der Abweichung beider von den theoretischen Werthen berechnet. Die osmotischen Arbeiten, die bei der Verdünnung der Lösungen gewonnen werden, sind weniger mit der Concentration veränderlich, wenn man nach Raoult als wenn man nach Arrhenius die Concentrationen berechnet. Der Einfluſs der Verdünnungswärme auf die Beziehung zwischen Gefrierpunktserniedrigung und osmotischer Arbeit ist in den untersuchten Fällen geringfügig. Es werden die Gründe discutirt, die für die Concentrationsrechnung nach Arrhenius und nach Raoult angeführt werden können. Das Gewicht der Gründe für die Berechnung nach Raoult überwiegt; doch wäre, in Uebereinstimmung mit der Beobachtung, eine zwischenliegende, aber der Raoult'schen näher kommende Rechnungsweise theoretisch am besten begründet. Es lassen sich die Abweichungen der concentrirten Lösungen von den Gasgesetzen qualitativ durch dieselben Umstände erklären, auf die nach van der Waals die Abweichungen comprimirter Gase von den einfachen Gesetzen zurückzuführen sind. Es fehlt aber für die quantitative Berechnung die Kenntniſs der Molekülcomplexe, die in den concentrirteren Lösungen vieler Stoffe neben den einfachen Molekülen vielfach vorhanden sind. — Es wurden auch die Gefrierpunktserniedrigungen gemeinsamer Lösungen mehrerer Stoffe bestimmt. Sie sind namentlich für concentrirte Lösungen gröſser als die Summe der Depressionen der einzelnen Stoffe. Untersucht wurden in wässeriger Lösung die Paare Rohrzucker und Methylalkohol, Glycerin und Aethylalkohol, Aceton und Aethylalkohol und Glycerin und Rohrzucker. Es lassen sich die Depressionen der Gemische aus den empirischen Formeln für die Depressionen der einfachen Lösungen bei höheren Concentrationen berechnen. *Bdl.*

Raoul Pictet. Experimentaluntersuchungen über den Erstarrungspunkt verschiedener Mischungen von Alkohol und Wasser [1]). — Es werden die Erstarrungspunkte gewisser Gemische, die die Körper in molekularen Verhältnissen enthalten, mitgetheilt. Welche Zusammensetzung die Bodenkörper hatten, ob sie Eis, Alkohol oder Alkoholhydrate waren, wird nicht mitgetheilt, wohl aber Curven und recht hypothetische Erwägungen, aus denen sich die Existenz von Hydraten in den Lösungen ergeben soll. In der Tabelle sind die Zahlen Wassermoleküle auf 1 Mol. Alkohol und daneben die specifischen Gewichte der Lösungen und die Erstarrungspunkte angegeben.

[1]) Compt. rend. **119**, 678—682.

Mol. Wasser	Spec. Gew.	Erstarrungspunkt	Mol. Wasser	Spec. Gew.	Erstarrungspunkt
1	0,8671	— 51,3	10	0,9712	— 10,6
2	0,9047	— 41,0	11	0,9732	— 9,4
3	0,9270	— 33,9	12	0,9747	— 8,7
4	0,9417	— 28,7	13	0,9761	— 7,5
5	0,9512	— 23,6	16	0,9793	— 6,1
6	0,9578	— 18,9	20	0,9824	— 5,0
7	0,9627	— 16,0	35	0,9870	— 3,0
8	0,9662	— 14,0	50	0,9916	— 2,0
9	0,9689	— 12,2	100	0,9962	— 1,0

Bdl.

Spencer Umfreville Pickering. Untersuchung einiger Eigenschaften von Chlorcalciumlösungen. II. Lösungswärme [1]). — Es wurden die Verdünnungswärmen concentrirter Chlorcalciumlösungen gemessen. Nothwendig war für die Auswerthung der Messungen die Kenntnifs der specifischen Wärmen von Chlorcalciumlösungen, weshalb auch diese bestimmt wurden. Die specifischen Wärmen sind bei

39,060	22,6615	12,3944	6,5145	2,3450	1,6957	0,4284	Proc. $CaCl_2$
0,6253	0,7633	0,8841	0,9370	0,9707	0,9860	0,9994	„ „

Die Verdünnungswärmen ergeben sich aus der folgenden Tabelle. Ist die Zusammensetzung der concentrirten Lösung die der angegebenen Formel entsprechende, so bedeutet Verdünnungswärme die Wärme, die bei der Verdünnung von 1 g-Mol. Chlorcalcium von der angewandten auf unendlich kleine Concentrationen bei 17,91° frei wird.

Lösung	Verdünnungswärme	Lösung	Verdünnungswärme
$CaCl_2 + 6H_2O$ . . .	6662	$CaCl_2 + 20H_2O$ . .	1414
$CaCl_2 + 7H_2O$ . . .	5472	$CaCl_2 + 50H_2O$ . .	917
$CaCl_2 + 8H_2O$ . . .	4446	$CaCl_2 + 100H_2O$ . .	772
$CaCl_2 + 9H_2O$ . . .	3711	$CaCl_2 + 200H_2O$ . .	690
$CaCl_2 + 10H_2O$ . . .	3097	$CaCl_2 + 1500H_2O$ . .	344
$CaCl_2 + 15H_2O$ . . .	1768	$CaCl_2 + 3500H_2O$ . .	189

Die Lösungswärme von 1 Mol. festen, wasserfreien Chlorcalciums in unendlich viel Wasser beträgt 19259 cal., die von 1 Mol. des

[1]) Ber. 27, 67—75; vgl. JB. f. 1893, S. 461.

festen Hydrats $CaCl_2 + 6\,H_2O$ ist —4755 cal. Die Schmelzwärme des Hydrats ist demnach 4755 + 6662 = 11417 cal. *Bdl.*

Spencer Umfreville Pickering. Prüfung einiger Eigenschaften von Chlorcalciumlösungen. III. Dichten und Discussion der Resultate [1]). — Aus den von dem Verfasser bestimmten Werthen sollen hier nur einige herausgegriffen werden, während wegen der übrigen auf das Original verwiesen wird.

Proc. $CaCl_2$	Dichte bei 17,925°	Proc. $CaCl_2$	Dichte bei 17,925°
50	1,506 76	15	1,130 67
45	1,451 24	10	1,084 67
40	1,394 89	5	1,040 89
35	1,338 21	4	1,032 38
30	1,282 71	3	1,023 86
25	1,229 41	2	1,015 48
20	1,179 10	1	1,007 03

Ebenso wie für die specifischen Gewichte giebt der Verfasser auch für die Gefrierpunkte und Lösungswärmen interpolirte Tabellen für Gehalte von 0 bis 53 Proc. Eine Discussion der Fehlerquellen und der Curven für die drei Eigenschaften führt den Verfasser zur Annahme von Knicken in den Curven bei den molekularen Zusammensetzungen der Lösungen: $CaCl_2 + 7{,}23\,H_2O$, $CaCl_2 + 8{,}10\,H_2O$, $CaCl_2 + 9{,}74\,H_2O$, $CaCl_2 + 12{,}8\,H_2O$, $CaCl_2 + 17{,}4\,H_2O$, $CaCl_2 + 28{,}7\,H_2O$, $CaCl_2 + 60{,}8\,H_2O$, $CaCl_2 + 145\,H_2O$, $CaCl_2 + 249\,H_2O$ und $CaCl_2 + 1534\,H_2O$. *Bdl.*

Spencer Umfreville Pickering. Die Knicke der Hydrattheorie [2]). — Gegenüber den Ausführungen von Meyerhoffer [3]) weist Verfasser darauf hin, dafs auch dann eine Aenderung der Richtung der Löslichkeitscurve eintreten kann, wenn die Flüssigkeit eine sprungweise Aenderung erleidet. Das ist nach Ansicht des Verfassers eben der Fall, indem das gelöste Salz bei der einen Concentration hauptsächlich in Form des einen, bei der nächsten hauptsächlich in Form eines anderen Hydrates in der Lösung existiren kann. Nur sind die Knickpunkte in Folge einer Aenderung in der Natur des gelösten Hydrates weniger deutlich als bei einer Aenderung des Bodenkörpers. *Bdl.*

S. Tanatar, J. Choina und D. Kozireff. Die Depression einiger Körper in Alkohol-Wasser-Gemischen [4]). — In der Tabelle

[1]) Ber. 27, 1379—1385. — [2]) Daselbst, S. 30—31. — [3]) JB. f. 1893, S. 85. — [4]) Zeitschr. physik. Chem. 15, 124—125.

giebt die erste Spalte den Gehalt der Lösung in Molekülen für 1 Liter Wasser an, die übrigen die Erniedrigung des Gefrierpunktes des Alkoholwassergemisches durch den Zusatz:

Gefrierpunktserniedrigungen.

Gehalt	Wasser	1 Liter Wasser + Aethylalkohol			1 Liter Wasser + Methylalkohol	
		100 g	200 g	250 g	100 g	200 g
1 Essigsäure	1,90	1,90	1,95	1,95	1,90	1,85
1 Methylalkohol	1,73	1,79	2,00	—	—	—
1 Aethylalkohol	1,73	—	—	—	1,85	2,0)
1 NaCl	3,51	4,45	5,40	5,90	4,82	5,10
1/2 NaCl	1,75	2,30	2,80	—	2,50	2,80
1 KCl	3,36	4,25	5,25	5,30	4,00	4,60
1/2 KCl	1,68	2,20	2,75	—	2,10	2,60
1 HCl	3,91	4,25	4,35	—	4,15	4,40
1/2 KNO_3	1,50	1,85	—	—	—	—
1 Rohrzucker	1,85	2,90	3,65	3,85	2,85	3,60
1/2 Rohrzucker	0,93	1,45	1,90	1,95	1,62	1,90

Während sich die übrigen Nichtelektrolyte in Wasseralkoholgemischen normal verhalten und nur die Elektrolyten in ihnen gröfsere Depressionen geben als in Wasser, giebt Rohrzucker in den Wasseralkoholgemischen abnorme Depressionen. *Bdl.*

E. Paternò und C. Montemartini. Ueber die maximale Gefrierpunktserniedrigung in Gemischen zweier Flüssigkeiten [1]. — Die Verfasser halten es für wahrscheinlich, dafs die Gefrierpunktscurven von Gemischen zweier Flüssigkeiten ihren gemeinsamen tiefsten Punkt bei einem Gemisch aus gleich viel Molekülen beider Flüssigkeiten haben werden, wenn diese gleichen Polymerisationsgrad besitzen, dafs dagegen das Minimum nach der einen oder anderen Seite sich verschieben wird, wenn der Polymerisationsgrad beider Flüssigkeiten sehr verschieden ist. Die experimentellen Resultate scheinen der Voraussetzung nicht zu widersprechen. Bei Gemischen aus Xylol und Benzol liegt das Minimum etwa bei 50 Mol.-Proc., bei Essigsäure mit Xylol bei einem Gemisch aus 1 Mol. Xylol mit 2 Mol. Essigsäure, bei Gemischen aus Xylol und Phenol bei dem Gemisch 1 Xylol : 2 Phenol, bei Trimethylcarbinol mit p-Xylol bei dem Gemisch 1 Xylol : 3 Trimethylcarbinol. Für

[1] Accad. dei Lincei Rend. [5] **3**, II, 215—224; Gazz. chim. ital. **24**, II, 208—222.

das Gemisch Trimethylcarbinol mit Phenol giebt es ein Minimum bei dem Verhältnifs 6 Trimethylcarbinol : 1 Phenol und ein zweites bei dem Verhältnifs 1 Trimethylcarbinol: 3 Phenol. *Bdl.*

C. T. Heycock und F. H. Neville. Gefrierpunkte von Legirungen, in denen Thallium Lösungsmittel ist [1]). — Die Schmelzwärme des Thalliums ist nicht bekannt. Deshalb konnte die theoretische Schmelzpunktserniedrigung nicht berechnet werden. Die Schmelzpunktscurven von Gold, Platin und Silber in Thallium sind aber linear und ergeben eine atomare Schmelzpunktserniedrigung von 6,31. Bilden die Metalle einatomige Moleküle, so ergiebt sich daraus, da der Schmelzpunkt des Thalliums 301° ist, die latente Schmelzwärme von 1 g Thallium zu 5,12. Blei ruft in Thallium eine atomare Schmelzpunkts*erhöhung* von etwa 2,2° hervor, die bis zu 2,5 At.-Proc. Blei constant bleibt. Steigende Zusätze von Wismuth erhöhen zunächst den Schmelzpunkt, dann fällt die Curve wieder, steigt darauf bis zu einem Maximum bei 14 At.-Proc. Wismuth und fällt dann geradlinig bis zu 70 At.-Proc. *Bdl.*

C. T. Heycock und F. H. Neville. Der Erstarrungspunkt von dreifachen Legirungen [2]). — Das Verhalten eines Gemisches von *Gold* und *Cadmium* in Zinn führte die Verfasser [3]) zu dem Schlufs, dafs sie eine im Zinn etwas lösliche und darin schwach dissociirte Verbindung der Formel AuCd enthalten. Zu demselben Ergebnifs führten die jetzt mitgetheilten Versuche mit Blei, Wismuth oder Thallium als Lösungsmittel. So wurde durch 4,9 At. Cadmium auf 100 At. Blei der Schmelzpunkt des Bleies von 327,6° auf 308,76° erniedrigt. Successiver Zusatz von Gold erhöhte dann den Schmelzpunkt bis zu einem Maximum von 318,55° bei 4,9 At. Gold auf 100 At. Blei, worauf ein weiterer Zusatz von Gold den Schmelzpunkt wieder erniedrigte. Dasselbe ergab sich bei den anderen Metallen, wobei es gleichgültig ist, ob man mit dem Zusatz von Cadmium oder von Gold beginnt. *Silber* und *Cadmium* wurden in gemeinsamer Lösung in Zinn, Thallium, Blei und Wismuth untersucht. 6 At. Silber auf 100 At. Blei erniedrigen dessen Schmelzpunkt von 327,6 auf 303,15°. Setzt man darauf successive Cadmium hinzu, so steigt der Schmelzpunkt wieder, und erreicht ein Maximum von 315,79°, wenn die Legirung auf 100 At. Blei etwa 3 At. Cadmium enthält. Es wird also das Silber durch das Cadmium aus dem Blei theilweise ausgefällt, wobei die Verbindung

---

[1]) Chem. Soc. J. 65, 31—35. — [2]) Daselbst, S. 65—76. — [3]) JB. f. 1891, S. 236.

Ag_2Cd entsteht. Durch die Ausscheidung des gelösten Metalls wird die Erhebung des Schmelzpunktes hervorgerufen. Dieselbe Verbindung Ag_2Cd bildet sich auch in Zinn und Thallium. In Wismuth dagegen bildet sich die Verbindung Ag_4Cd. Während diese Verbindungen in den metallischen Lösungsmitteln zum Theil im dissociirten Zustande gelöst sind, wird *Aluminium* durch *Gold* aus seinen Lösungen in Zinn vollständig in Form der Verbindung Al_2Au gefällt. Der durch 2 At. Aluminium auf 100 At. Zinn von 231,55 auf 228,67° erniedrigte Schmelzpunkt des Zinns steigt bei Zusatz von Gold wieder bis auf 231,55° bei einem Goldgehalt von 0,9 At. und fällt bei weiterem Zusatz von Gold. Die theilweise Oxydation des Aluminiums verschuldet vermuthlich die kleine scheinbare Abweichung von dem Atomverhältnifs 2 : 1.

Bdl.

F. Louis Perrot. Untersuchungen über die specifischen Wärmen einiger Lösungen von organischen Körpern [1]. — Nach den Untersuchungen von Mathias berechnet sich die specifische Wärme einer Lösung aus der Gleichung $\gamma_n = \frac{a+n}{b+n}\, c$, worin a und b zwei Constante sind und c die specifische Wärme des Lösungsmittels, γ_n die specifische Wärme der Lösung in n Molekülen des Lösungsmittels bezeichnet. Mathias vermuthet, dafs das Lösungsmittel seine gewöhnliche specifische Wärme in der Lösung behält. Aus zwei Beobachtungen γ_{n_1} und γ_{n_2} lassen sich die Constanten a und b berechnen. Bezeichnet man mit c das Molekulargewicht des Lösungsmittels, so geht, da $\gamma_0 = \frac{ac}{b}$ und $E = cb$ ist, die erste Gleichung in die Gleichung $E\gamma_0 + nec = \gamma_0(E + ne)$ über. Man erhält also diese Formel, indem man die Mischungsregel anwendet und dabei von einem bestimmten Werthe von n ausgeht, unter der Bedingung, dafs man dem gelösten Körper ein neues Molekulargewicht (E) und eine neue specifische Wärme für den flüssigen Zustand (γ_0) zuschreibt, die beide unabhängig von der Verdünnung sind. Gelingt es, γ_0 der specifischen Wärme des gelösten Körpers in flüssigem Zustande gleich zu machen, so hat man für den gelösten Körper nur ein von der Verdünnung unabhängiges Molekulargewicht E anzunehmen. Bei den früheren Untersuchungen wurden meist Wasser oder Körper mit Hydroxylgruppen angewandt, so dafs sich diese Formel, da in diesen Fällen Complicationen eintreten, nicht prüfen liefs. Verfasser

[1] Arch. ph. nat. **32**, 145—153, 254—272, 337—356.

untersucht daher nach der Methode von Marignac folgende organische Substanzen in fünf bis sechs verschiedenen Concentrationen: Monobromnaphtalin in Toluol; Monojodbenzol in Anilin; Naphtalin in Toluol; p-Dibrombenzol in Toluol; Perchloräthan in Toluol. Er berechnet die Constanten a und b aus zwei Concentrationen und daraus nach der Formel von Mathias die specifischen Wärmen der anderen Concentrationen. Die so erhaltenen Zahlen kann er mit den wirklich beobachteten vergleichen und es ergiebt sich eine gute Uebereinstimmung. Aus der Untersuchung ergiebt sich, dafs, wenn weder Lösungsmittel noch gelöster Stoff eine Hydroxylgruppe enthalten und beide chemisch nicht auf einander einwirken, es unnöthig ist, dem gelösten Körper ein neues Molekulargewicht zuzuschreiben. Handelt es sich um zwei Flüssigkeiten, die in einander gelöst werden, so behalten beide Körper ihr Molekulargewicht und ihre specifischen Wärmen, die sie besitzen, wenn sie allein sind. *Op.*

G. Tammann. Ueber die Wärmeausdehnung und Compressibilität von Lösungen [1]). — Wenn man bei demselben äufseren Druck die Wärmeausdehnung einer Lösung mit der des reinen Lösungsmittels vergleicht, so sind beide von einander verschieden. Unterwirft man das Lösungsmittel einem Druck, so verändert sich seine Wärmeausdehnung. Bei einem bestimmten äufseren Druck dehnt sich das Lösungsmittel bei der Erwärmung ebenso stark aus, wie eine bestimmte Lösung unter gewöhnlichem Druck. Es verhält sich also eine Lösung so wie das Lösungsmittel, das unter einem gröfseren Druck besteht. Der Druck ΔK, welcher auf das Lösungsmittel ausgeübt werden mufs, um seine Wärmeausdehnung der der unter gewöhnlichem Druck befindlichen Lösung gleich zu machen, steigt angenähert der Concentration proportional. Er beträgt für eine Lösung von 1 Mol. Rohrzucker in 25 Mol. Wasser 1217 Atm., für eine Lösung von 1 Mol. Natriumsulfat in 25 Mol. Wasser 2332 Atm. Um diesen Betrag ist der Binnendruck der Lösung gröfser als der des Wassers. Zu denselben Werthen von ΔK gelangt man auch, wenn man bei constanter Temperatur die Drucke untersucht, die nöthig sind, um Lösung und Lösungsmittel um denselben Bruchtheil ihres Volumens zu comprimiren. Es mufs auf das Lösungsmittel ein um ΔK gröfserer Druck ausgeübt werden als auf die Lösung. Die um ΔK auf der Druckaxe von ihrem Anfangspunkt verschobene thermodynamische (Druck-Volumen-Temperatur) Fläche einer Lösung deckt sich also

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 13, 174—186.

mit der des Lösungsmittels. Das gilt aber streng nur dann, wenn ΔK selbst von Druck und Temperatur unabhängig ist, was nur innerhalb kleiner Druck- und Temperaturgrenzen zutrifft. *Bdl.*

G. Tammann. Correspondirende Lösungen [1]). — Es treten bei der Mischung zweier Lösungen, auch ohne dafs eine Reaction zwischen ihnen erfolgt, im Allgemeinen Contractionen ein. Solche Lösungen zweier Stoffe, die sich ohne Contraction vermischen lassen, werden als correspondirend bezeichnet. Correspondirende Lösungen haben auch gleiche Wärmeausdehnungen. Dagegen sind correspondirende Lösungen keineswegs auch isohydrisch; sie haben nicht immer gleichen osmotischen Druck. Das hängt damit zusammen, dafs bei der Wärmeausdehnung und der Contraction beim Vermischen die Vermehrung des Binnendruckes des Lösungsmittels um die Gröfse ΔK eine Rolle spielt. ΔK ist aber, wie früher [2]) gezeigt wurde, fast durchweg gröfser als der osmotische Druck. Es wird auch der thermische Druck des Lösungsmittels selbst durch die Auflösung vergröfsert. Der Verfasser zeigt an den Versuchsergebnissen von Bender und von Kremers, dafs correspondirende Lösungen, wie die Theorie des Verfassers verlangt, gleiche Werthe von ΔK besitzen. Nur in einzelnen Fällen sind correspondirende Lösungen gleichzeitig isohydrisch. Das gilt für Natriumcarbonat und Kaliumcarbonat, sowie für Natriumsulfat und Kaliumsulfat. *Bdl.*

G. Tammann. Ueber den Einflufs des Druckes auf die Eigenschaften von Lösungen [3]). — Man kann die Werthe für ΔK einer Lösung auch aus dem Einflufs des äufseren Druckes auf die Leitfähigkeit berechnen. Der letztere ist im Laboratorium von Röntgen durch Fink [4]) bestimmt worden. Aus dem Unterschied des Druckeinflusses für zwei Lösungen läfst sich der Unterschied ihrer ΔK-Werthe berechnen. Die Berechnung ergiebt Werthe, die mit denen gut übereinstimmen, welche man aus der Wärmeausdehnung oder der Compressibilität erhält. Es lassen sich die Leitvermögen verschiedener Lösungen auf den Binnendruck des Lösungsmittels reduciren. Für normale Lösungen beträgt bei 18° bei Salzsäure die Correction 3,5, bei Chlornatrium 5,2 und bei Zinksulfat 19,9 Proc. Durch den äufseren Druck wird das Leitvermögen erhöht. Das beruht auf der Verminderung der inneren Reibung, wodurch die Beweglichkeit der Ionen erhöht wird. Dafs sich die innere Reibung des Wassers mit steigendem Druck vermindert,

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **14**, 163—173. — [2]) JB. f. 1893, S. 53. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. **14**, 433—445. — [4]) JB. f. 1885, S. 279.

geht aus Versuchen von Röntgen[1]) und Warburg und Sachs[2]) hervor. *Bdl.*

G. Tammann und W. Hirschberg. Ueber die Wärmeausdehnung einiger Lösungen in Alkohol, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff[3]). — Wasser unterscheidet sich von allen anderen Lösungsmitteln dadurch, dafs es sich bei höheren Drucken stärker ausdehnt als bei niederen. Wird durch Zusatz eines Stoffes zu dem Lösungsmittel der Binnendruck der Lösung erhöht, so müssen auch die wässerigen Lösungen in ihren Wärmeausdehnungen abweichen, indem sie sich stärker ausdehnen. Mit diesem Schlusse steht für wässerige Lösungen die Erfahrung im Einklang, dafs mit steigender Concentration der Lösung die Wärmeausdehnung zunimmt. Für andere Lösungsmittel sind jedoch diese Folgerungen nur dürftig experimentell bearbeitet, Verfasser haben daher nach der dilatometrischen Methode die Ausdehnungen von Lösungen oben genannter Lösungsmittel gemessen. Aus dem Isobarendiagramm für das reine Lösungsmittel wurde dann die Isobare herausgesucht, die mit der der Lösung am besten übereinstimmt. Bezeichnet man diesen Werth mit ΔK und die Menge des gelösten Stoffes mit m, so erhält man für den Quotienten $\frac{\Delta K}{m}$ Werthe, die für die Lösungen in Alkohol zwischen 1 bis 25, für Aether zwischen 3 bis 8 schwanken. Für die in beiden Lösungsmitteln untersuchten Stoffe, Sublimat und Salicylsäure, ergab sich ein gröfserer Werth für die ätherischen Lösungen. Schwefelkohlenstoff und Benzol schliefsen sich diesem Verhalten vollkommen an. Für wässerige Lösungen sind die $\frac{\Delta K}{m}$-Werthe, zumal wenn es sich um gute Elektrolyten handelt, viel gröfser. Bei HCl: $\frac{\Delta K}{m} = 80$, bei NaCl 103, bei Na_2SO_4 90 und bei Rohrzucker 19. *Mr.*

F. Kohlrausch und W. Hallwachs. Ueber die Dichtigkeit verdünnter wässeriger Lösungen[4]). — Ueber die Ergebnisse dieser Untersuchung ist schon früher[5]) berichtet worden. *Bdl.*

J. Traube. Das atomare und molekulare Lösungsvolumen[6]). — Als molekulares Lösungsvolumen bezeichnet der Verfasser das Volumen eines gelösten Moleküls, welches aus dem specifischen Gewicht der Lösung unter der Annahme berechnet wird, dafs das

---

[1]) JB. f. 1884, S. 108. — [2]) JB. f. 1884, S. 108. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. 13, 543—545. — [4]) Ann. Phys. [2] 53, 14—42. — [5]) JB. f. 1893, S. 60. — [6]) Ber. 27, 3173—3178.

Wasser in der Lösung das gleiche Volumen einnimmt wie im reinen Zustande. Das atomare Lösungsvolumen ergiebt sich aus dem molekularen unter der Annahme, dafs letzteres sich additiv aus dem ersteren zusammensetzt. Der Verfasser stellt gewisse Beziehungen zwischen den atomaren Lösungsvolumen der Elemente fest. Diese sind gleich grofs für Wasserstoff, Lithium, Natrium, einwerthiges Kupfer, Silber, einwerthiges Gold und einwerthiges Quecksilber. Dagegen nimmt das atomare Lösungsvolumen in der Reihe Natrium, Kalium, Rubidium, Cäsium von einem Glied zum anderen um zehn Einheiten zu. Andere Beziehungen zwischen den atomaren Lösungsvolumen der Elemente und zwischen verschiedenen Werthigkeiten desselben Elementes sind im Original nachzusehen, da sie sich nicht kurz zusammenfassen lassen. Krystallwasser nimmt der Verfasser in den gelösten Salzen jetzt nicht mehr an. *Bdl.*

Georges Charpy. Ueber die Beziehung zwischen der Dichte einer Salzlösung und dem Molekulargewicht des gelösten Salzes [1]. — Man erhält für die Aenderung der Dichte einer Lösung mit der molekularen Concentration weit einfachere Beziehungen, als der Verfasser früher abgeleitet hatte [2], wenn man die molekulare Concentration unter der durch Ramsay und Shields wahrscheinlich gemachten Ausnahme berechnet, dafs die Wassermoleküle die Formel $(H_2O)_3$ besitzen. Während die Werthe von dD/dC (Aenderung der Dichte nach der molekularen Concentration) in einem Falle von 0,0528 auf 0,0652 steigen, wenn für die Berechnung einfache Wassermoleküle angenommen werden, fallen sie von 0,0196 auf 0,0177, wenn man die Formel $(H_2O)_4$ annimmt. Innerhalb derselben Grenzen sind aber bei Zugrundelegung der Formel $(H_2O)_3$ die Werthe 0,0231, 0,0230, 0,0230, 0,0228, 0,0232, 0,0231. Berechnet man für verschiedene Salze die Lösungen gleicher molekularer Concentration unter der Annahme, dafs die Wassermoleküle die Formel $(H_2O)_3$ besitzen, so ergiebt sich, dafs die Dichten der so definirten gleich concentrirten Lösungen sich dem Molekulargewicht proportional ändern. *Bdl.*

E. Paternò und C. Montemartini. Ueber die Volumenänderungen beim Mischen zweier Flüssigkeiten im Vergleich mit dem kryoskopischen Verhalten [3]. — Die Alkohole und viele andere Stoffe sind nach ihrem kryoskopischen Verhalten in Benzollösung polymerisirt und die Polymerisation nimmt bei der Verdünnung

[1]) Compt. rend. **119**, 156—158. — [2]) JB. f. 1892, S. 187—188. — [3]) Accad. dei Lincei Rend. [5] **3**, II, 139—148; Gazz. chim. ital. **24**, II, 179—190.

ab. Man kann annehmen, dafs sie im reinen Zustande stärker polymerisirt sind. Man sollte erwarten, dafs der Zerfall in einfachere Moleküle, der bei der Verdünnung mit Benzol eintritt, sich auch durch eine Dilatation bei der Vermischung bemerklich machen sollte. Versuche der Verfasser ergaben in der That, dafs eine kleine Dilatation eintritt beim Vermischen von Benzol mit Methyl-, Aethyl-, Isopropyl-, Caproyl- und Isobutylalkohol, sowie mit Anethol und Essigsäure, welche Stoffe kryoskopisch sich wie polymerisirt verhalten. Im Widerspruch mit der Annahme steht es aber, dafs Benzalkohol, Glycerinbiäthyläther und Isobuttersäure, die gleichfalls in Benzol polymerisirt sind, eine Contraction bei der Vermischung mit Benzol ergeben. Wo eine Dilatation beobachtet wurde, nimmt sie zu, wenn die Menge des dem Benzol zugesetzten Stoffes zunimmt. *Bdl.*

Ernst Ruppin. Volumenänderungen bei der Neutralisation starker Säuren und Basen [1]). — Ostwald [2]) hat gefunden, dafs die Volumenänderungen bei der Neutralisation von der Natur der Säure und Basis abhängen, dafs aber die Differenz derselben bei der Neutralisation zweier verschiedener Säuren durch dieselbe Basis sich gleich bleibt, welche Basis auch zur Verwendung kommt. Ebenso ist die Differenz bei der Neutralisation beliebiger Basen unabhängig von der Säure. Dieses vor Aufstellung der Dissociationstheorie gefundene Ergebnifs steht mit dieser in vollem Einklang. Die Theorie fordert, dafs, wenn irgend eine vollständig dissociirte Base durch irgend eine vollständig dissociirte Säure neutralisirt wird, die Volumenausdehnung immer dieselbe sein mufs. Der Verfasser hat zahlreiche Bestimmungen der Volumenänderungen bei der Neutralisation vorgenommen. Die Säuren und Basen wurden in $^1/_2$-normalen Lösungen benutzt, so dafs die entstehenden Salzlösungen $^1/_4$-normal waren. Wenn stark dissociirte Säuren und Basen sich neutralisirten, war die Ausdehnung immer etwa 20 ccm für die Bildung von 1 Mol. Wasser. Bei der Neutralisation von Ammoniak tritt eine Contraction ein. Bei der Neutralisation von Essigsäure durch starke Basen ist die Ausdehnung etwa 9 ccm für 1 Mol. entstandenen Wassers. Bei der Neutralisation der starken Basen Trimethylsulfinium-, Tetramethylammonium- und Tetramethylphosphoniumhydroxyd durch starke Säuren ist die Ausdehnung für 1 Mol. entstandenen Wassers 21 bis 22 ccm, also gröfser als bei Kalilauge. Der Verfasser führt dies auf die geringere Dissociation der entstandenen Salze zurück. Aus den

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **14**, 467—485. — [2]) JB. f. 1878, S. 27.

Versuchen berechnet der Verfasser die scheinbaren Molekularvolume der untersuchten Säuren, Basen und Salze. *Bdl.*

F. Hoppe-Seyler. Die Diffusion von Gasen in Wasser [1]. — Läfst man Luft über ruhigem, gasfreiem Wasser stehen, so erfolgt die Diffusion der an der Oberfläche gelösten Luft so langsam, dafs nach 14 tägigem Stehen etwa 1 m unter der Oberfläche das Wasser kaum zur Hälfte mit Sauerstoff und Stickstoff gesättigt war. Die Diffusion erfolgt um so langsamer, je näher das Wasser der Sättigung ist. Durch blofse Diffusion könnte niemals so viel Sauerstoff in die Meerestiefen gelangen, wie nöthig ist, um das darin vorhandene Leben zu unterhalten. Der Verfasser glaubt, dafs die an der Oberfläche sich sättigende Wasserschicht specifisch schwerer ist als das ungesättigte Wasser, sich dem entsprechend nach abwärts senkt und dadurch einen rascheren Transport des Sauerstoffs bewirkt. *Bdl.*

W. Kawalki. Untersuchungen über die Diffusionsfähigkeit einiger Elektrolyte in Alkohol. Ein Beitrag zur Lehre von der Constitution der Lösungen [2]. — Durch die Untersuchungen von Nernst war die Diffusionsconstante wässeriger Lösungen von Elektrolyten als eine Function der Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen erkannt worden. Es erschien wichtig, zu prüfen, ob das Gleiche auch für die Diffusion von Elektrolyten in Alkohol gilt. Die Leitfähigkeiten alkoholischer Lösungen hat Völlmer [3] gemessen und festgestellt, dafs die molekularen Leitfähigkeiten bei wachsender Verdünnung ebenso wie in Wasser einem Grenzwerth zustreben, der die Summe der Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen ergiebt. Die Messungen der Diffusion der von Völlmer untersuchten Salze NaJ, $LiCl$, KCH_3CO_2, $NaCH_3CO_2$, KJ und $AgNO_3$ in Wasser und Alkohol ergab, dafs das Verhältnifs der Diffusionsconstanten etwa dasselbe ist wie das Verhältnifs der molekularen Leitfähigkeiten bei unendlicher Verdünnung, nämlich 3. Daraus ergiebt sich, dafs auf Grund der Dissociationstheorie auch die Verhältnisse alkoholischer Lösungen von Elektrolyten richtig beschrieben werden können. *Bdl.*

Gustav Jäger. Ueber die innere Reibung der Lösungen [4]. — Die Auflösung eines Stoffes bewirkt nach der Anschauung des Verfassers eine Energieerhöhung des Lösungsmittels, die der durch eine Temperaturerhöhung bewirkten gleichwerthig ist. Deshalb

---

[1] Zeitschr. physiol. Chem. **19**, 411—421. — [2] Ann. Phys. [2] **52**, 166—190, 300—327. — [3] JB. f. 1892, S. 431. — [4] Wien. Akad. Ber. **103**, IIa, 251—265; Monatsh. Chem. **15**, 254—268.

mufs auch der Gefrierpunkt einer Lösung um so viel tiefer liegen, als der des Lösungsmittels, als der Energiezunahme des letzteren entspricht. Andererseits ist auch die innere Reibung einer Flüssigkeit eine Temperaturfunction, indem sie abhängt von dem Radius, der Geschwindigkeit und der mittleren Weglänge der Moleküle. Es mufs also auch eine kinetisch ableitbare Beziehung zwischen der Gefrierpunktserniedrigung und dem Unterschied der inneren Reibungen zwischen Lösungsmittel und Lösung bestehen. Der Verfasser leitet eine Ungleichung ab, aus der sich ergiebt, dafs der Unterschied der inneren Reibungen kleiner sein mufs als eine gewisse Function der Gefrierpunktserniedrigung, sich aber diesem Werthe bei steigender Temperatur immer mehr nähern mufs. Eine Prüfung dieser Forderung an Versuchsresultaten von Sprung ergiebt eine Bestätigung dieser Folgerung bei Lösungen von Chlorammonium, Bromammonium, Ammoniumnitrat, Chlorkalium, Bromkalium, Jodkalium und Kaliumnitrat. Die von Arrhenius entwickelten Anschauungen über die innere Reibung von Lösungen werden vom Verfasser bekämpft. *Bdl.*

Erwin Fraas. Ueber Elasticität von Gelatinelösungen [1]). — Kochsalz, Chlorkalium und Chlorcalcium verringern in hohem Grade die Elasticität und Festigkeit erstarrter Gelatinelösungen. Dagegen ersetzen Glycerin, Rohrzucker und Gummi arabicum innerhalb der durch die Löslichkeit der Gelatine gesteckten Grenzen das Lösungswasser ohne Aenderung der Elasticität der erstarrten Lösungen. *Bdl.*

S. E. Linder u. H. Picton. Lösungen und Pseudolösungen [2]). — Durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf verdünnte Lösungen von arseniger Säure erhalten die Verfasser Arsentrisulfidlösungen, die nicht nur durch poröse Gefäfse filtriren, sondern auch diffundirbar sind. Die Verfasser untersuchen die Lösungen, die diffundirbar, aber nicht filtrirbar sowie jene, die beides sind, aber bei dem Versuche Tyndall's den Lichtstrahl polarisiren. Die coagulirende Kraft von Metallsalzen ist durch die Werthigkeit der Metalle scharf bestimmt, indem die dreiwerthigen am stärksten einwirken. Dieser Unterschied zeigt sich auch bei Metallen mit verschiedener Werthigkeit, z. B. beim Eisen, deutlich. Verfasser glauben daher die Werthigkeit eines Elementes in verschiedenen Verbindungen durch die Gröfse der coagulirenden Kraft bestimmen zu können. Auch die negativen Gruppen zeigen ein verschiedenes Verhalten. Die coagulirende Kraft der Halogene ist etwa gleich

---

[1]) Ann. Phys. [2] 53, 1074—1092. — [2]) Chem. News 70, 59—60.

stark. Setzt man nach einander verschiedene Salze der gleichen Gruppe zu, so nimmt die Wirkung zu, während Salze verschiedener Gruppen sie schwächen. Die Wirkung von freier Arsen- und Phosphorsäure ist beträchtlich verschieden von der ihrer Salze. Sulfite und Sulfate wirken etwa gleich stark ein, doch verhält sich Schwefelsäure ganz anders als schweflige Säure. Die Dichte der Lösungen ist dem Gehalt streng proportional. Durch die Coagulation wird keine Volumenänderung hervorgebracht. Die Verfasser konnten das Vorhandensein eines geringen osmotischen Druckes constatiren. Läſst man durch eine Lösung von Arsentrisulfid den elektrischen Strom gehen, so wird ohne bemerkbare Elektrolyse das A_2S_3 von der Anode wie Kathode abgestoſsen. Während Jod und Indigo in Wasser von der Kathode zurückgestoſsen werden, ist in einer Auflösung in Schwefelkohlenstoff und Naphta keine Einwirkung zu constatiren. Beim Mischen von Substanzen, die von entgegengesetzten Polen abgestoſsen werden, tritt Coagulation ein. Die Versuche wurden mit Anilinblau und Magdalaroth sowie mit Methylviolett angestellt. Wässerige Lösung von Anilinblau coagulirt mit alkoholischer Lösung von Magdala. *Op.*

Stöchiometrie fester Körper.

F. Rinne. Vergleich von Metallen mit ihren Oxyden, Sulfiden, Hydroxyden und Halogenverbindungen bezüglich der Krystallform[1]). — Das Resultat der vorliegenden Untersuchung faſst der Verfasser folgendermaſsen zusammen: Die Krystallformen der Metalle finden sich bei ihren Oxyden, Sulfiden, Hydroxyden und Halogenverbindungen wieder und zwar sind diese Uebereinstimmungen nicht etwa grobe, sondern häufig sehr nahe, sowohl in den Winkelverhältnissen wie in der äuſseren Erscheinung der Krystalle. Verfasser theilt die hierher gehörigen, theils künstlichen, theils in der Natur vorkommenden Krystalle in sieben Typen ein. Der erste Typus ist der reguläre Typus der Metalle und der Metalloide, der zweite ist der Magnesiumtypus. Die hierher gehörigen Substanzen sind hexagonal von holoëdrischem Aeuſseren. Die Verbindungen des dritten, des Arsentypus, weisen eine mehr oder minder ausgesprochene rhomboëdrische Hemiëdrie auf. Verfasser weist auf die geometrischen Beziehungen hin, die diese drei Typen zeigen. Unter den tetragonalen Metallen findet man zwei Aus-

[1]) Jahrb. Mineral. 1894, I, 1—55.

bildungsarten. Typus IV. ist der α-Zinntypus, der V. der Zinkcalciumtypus und der VI., der β-Zinntypus, ist eine seltene Ausbildungsart der Metalle. Nach diesen sechs Typen, in die er noch zwischen dem Arsen- und α-Zinntypus den rhomboëdrischen Quarztypus einschiebt, theilt der Verfasser die Metalle mit ihren Oxyden, Sulfiden, Hydroxyden und Halogenverbindungen in eine Tabelle ein, die im Auszug nicht wiedergegeben werden kann. Aus derselben schliefst der Verfasser, dafs unbekümmert um den besonderen chemischen Typus die gleiche oder eine leicht ableitbare Form bei recht verschiedenen Körpern auftreten kann und dafs die Mannigfaltigkeit der Formen dieser Verbindungen auf wenige Typen der Metalle zurückgeführt werden kann. Um die Erscheinung, dafs gewisse Typen der Krystallformen in beliebigen Abtheilungen des chemischen Mineralsystems wiederkehren, zu bezeichnen, schlägt Verfasser den Namen „Isotypie“ vor. *Op.*

J. W. Retgers. Beiträge zur Kenntnifs des Isomorphismus[1]. — *Ueber den Zusammenhang zwischen chemischer und krystallographischer Einfachheit.* An einer tabellarischen Uebersicht weist der Verfasser statistisch nach, dafs sowohl die Elemente, als auch die einfachsten chemischen Verbindungen vorzugsweise entweder regulär oder hexagonal krystallisiren, während, sobald die chemischen Formeln complicirter werden, die niedrigeren Grade von Symmetrie auftreten. Drückt man die chemische Einfachheit in der Atomzahl der möglichst einfach geschriebenen Verbindungen aus, so liegt die Grenze hinter den zweiatomigen Körpern, d. h. drei- und mehratomige Verbindungen krystallisiren meist rhombisch oder monoklin, indem das quadratische und das trikline System die seltensten sind. Das Maximum der chemischen Complicirtheit fällt also nicht mit dem Minimum von Symmetrie (triklines System) zusammen. Verfasser bemängelt die Gruppeneintheilung der Mineralien von Groth, weil in ihr das Gesetz der krystallochemischen Einfachheit nicht die gebührende Berücksichtigung gefunden hat und der Einflufs dieses Gesetzes als eine Folge echter Isomorphie betrachtet wird. Er wendet sich gegen die Bleiglanzgruppe, in der PbS, Cu_2S und Ag_2S als isomorph bezeichnet werden, während es nur die beiden letzteren wirklich sind. Auch die von Groth aufgestellte Isomorphie von HgS mit CuS in der Zinnobergruppe ist nicht vorhanden, sondern das hexagonale Krystallsystem ist nur verursacht durch die einfache

[1] Zeitschr. physik. Chem. 14, 1—52; vgl. JB. f. 1890, S. 13 u. 21; f. 1891, S. 10 ff.; f. 1892, S. 12 ff.; f. 1893, S. 119.

chemische Zusammensetzung beider. Ebenso wenig wie Schwefel und Arsen isomorph sind, so ist auch eine Isomorphie zwischen Arseniden und Sulfiden, wie sie Groth in seiner Zinkblendegruppe annimmt, nicht vorhanden. Die Isomorphie der Bisulfide mit den Biarseniden und Sulfoarseniden in der Pyritgruppe, sowie der Telluride mit den Sulfiden und Seleniden hält Verfasser nur für eine Formanalogie, die durch das Gesetz der krystallochemischen Einfachheit bedingt ist. Verfasser wendet sich dann gegen die Untersuchung von Rinne, nach dessen Theorie ein den Verbindungen gemeinschaftlicher Metallkern seine formbeeinflussende Kraft ausübt. Nach Verfassers Ansicht sind alle die von Rinne nachgewiesenen Formähnlichkeiten, insoweit die Verbindungen weniger als vier Atome enthalten und regulär oder hexagonal krystallisiren, auf das Gesetz der krystallochemischen Einfachheit zurückzuführen, während bei den complicirteren und in anderen Systemen krystallisirenden Verbindungen nur der Zufall herrsche. Verfasser geht hierauf kritisch auf die Arbeit von O. Lehmann ein, der auf Grund seiner Färbeversuche in der Aufnahme von Anilinfarbstoffen in chemisch vollkommen abweichende Krystalle ein der Bildung echter isomorpher Mischkrystalle analoges Phänomen sieht und diese abnormalen sowie die echten Mischungen mit Flüssigkeitsgemischen vergleicht. Auf Grund der Doppelbrechung die „flüssigen Krystalle" als Bindemittel zwischen Flüssigkeiten und Krystallen zu betrachten, wie es Lehmann thut, ist unstatthaft, da Doppelbrechung ja auch bei amorphen Körpern oft durch mechanische Einwirkung hervorgerufen werden kann. Die charakteristische Aeufserung der inneren regelmäfsigen Structur der krystallinischen Körper ist vielmehr nach Verfassers Ansicht die Fähigkeit sich zu facettiren, d. h. sich mit ebenen Flächen zu begrenzen. — *Ueber morphotrope Mischungen und die Feldspaththeorie.* Verfasser ist im Allgemeinen mit den Ansichten, die Arzruni in seiner „Physikalischen Chemie der Krystalle" entwickelt, einverstanden, wendet sich jedoch gegen die Einführung des Begriffes der „morphotropen Mischungen" bei den triklinen Feldspäthen, den Arzruni anwendet, um die innigen Mischungen, welche mangelhafte chemische Analogie aufweisen, von den chemisch analogen zu trennen. Verfasser sieht sie als isomorphe Mischungen an und giebt hierbei folgende Eintheilung chemischer Analogie: 1. schwächster Grad $BaSO_4$ und KJO_4 ($\overset{II}{Ba}\overset{VI}{S} = \overset{I}{K}\overset{VII}{J}$); 2. $BaSO_4$ und K_2SO_4 ($\overset{II}{Ba} = \overset{I}{K_2}$); 3. $BaSO_4$ und $CuSO_4$ ($\overset{II}{Ba} = \overset{II}{Cu}$); 4. $BaSO_4$

und $SrSO_4$ ($\overset{II}{Ba} = \overset{II}{Sr}$). Der schwächste Grad chemischer Analogie — die Gleichheit der Summe der Valenzen — ist bei den Plagioclasen [$\overset{I}{Na}\,\overset{III}{Al}\,\overset{IV}{Si_3}\,O_8$ (Albit) $= \overset{II}{Ca}\,\overset{III}{Al_2}\,\overset{IV}{Si_2}\,O_8$ (Anorthit)] vorhanden und erlaubt sie als isomorphe Mischungen zu betrachten, besonders wenn man die Arbeit Schuster's über die optischen Eigenschaften der Plagioclase berücksichtigt. *Op.*

F. Rinne. Ueber Krystalltypen bei Metallen, ihren Oxyden, Sulfiden, Hydroxyden und Halogenverbindungen. Erwiderung auf eine Besprechung des Herrn Retgers[1]). — Verfasser verwahrt sich gegen die Kritik, die Retgers an seiner Untersuchung ausübt, in der er keine Theorie aufgestellt, sondern nur durch Einordnung der Mineralien nach ihren krystallographischen Formen Thatsachen mitgetheilt habe. Nachdem er im Einzelnen die falsche Auffassung, die Retgers an verschiedenen Stellen zum Ausdruck gebracht, richtig gestellt hat, wendet er sich besonders gegen die Behauptung Retgers, dafs die Formähnlichkeiten bei den complicirteren Verbindungen, die nicht regulär oder hexagonal krystallisiren, blofs „Zufälle" seien. *Op.*

J. H. van't Hoff. Historische Notiz[2]). — Van't Hoff macht darauf aufmerksam, dafs bereits Buys-Ballot[3]) im Jahre 1846 das Gesetz der krystallochemischen Einfachheit ausgesprochen hat, nach dem die Körper einem Systeme von um so geringerer Symmetrie angehören, je complicirter ihre chemische Zusammensetzung ist und die zusammengesetzten Körper in unvollkommeneren Krystallsystemen zu finden sind als ihre Bestandtheile. Dafs die Hydrate weniger symmetrisch krystallisiren als die zugehörigen Anhydride, ist als ein Specialfall dieser Regel anzusehen. *Op.*

W. Nernst. Erwiderung auf eine Bemerkung des Herrn Retgers[4]). — Retgers[5]) hatte gegen die von Nernst in seiner theoretischen Chemie ausgesprochene Vermuthung, dafs das elastische Verhalten mancher amorpher fester Körper diese aus Krystallfragmenten zusammengesetzt erscheinen lasse, Widerspruch erhoben und behauptet, dafs „amorph" und „krystallinisch" streng zu trennende Begriffe seien. Nernst weist dem gegenüber darauf hin, dafs Retgers keinen Beweis für oder gegen die in seinem Buche mit aller Vorsicht geäufserte Vermuthung geliefert hat. *Op.*

F. Osmond. Mikroskopische Metallographie[6]). — Da es

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **14**, 522—534. — [2]) Daselbst, S. 548. — [3]) Pogg. Ann. **67**, 433. — [4]) Zeitschr. physik. Chem. **13**, 537—538. — [5]) JB. f. 1893, S. 119; Zeitschr. physik. Chem. **12**, 621. — [6]) Oesterr. Zeitschr. Berg- u. Hüttenw. **42**, 1—4.

keine vollständig amorphen Metalle giebt, sondern die verschiedenen Bearbeitungsweisen eine geometrische Anordnung der Elemente und damit die Bildung einer krystallinischen Structur veranlassen, welche alle Stadien, vom embryonalen bis zum vollkommen ausgebildeten Krystallindividuum, aufweisen, so ist die mikroskopische Metallographie, wie der Verfasser in diesem Vortrage hervorhebt, ein wichtiger und unentbehrlicher Begleiter der chemischen Analyse und der Festigkeitsuntersuchung. Er weist auf die Bedeutung der Mikrophotographie hin und bespricht die Wichtigkeit der Färbungen, die die verschiedenen Bestandtheile des Stahls bei verschiedenen Temperaturen annehmen, wodurch sich ein charakteristisches Bild der Structur ergiebt. Verfasser hebt den Werth der Aetzfiguren hervor, die man entweder mit sehr verdünnter Salpetersäure oder mit durch Alkohol verdünnter Salzsäure hervorruft. Wiewohl das Beobachtungsmaterial noch nicht eingehend gesichtet ist, so scheinen doch zwei Punkte festzustehen. 1. Wenn verschiedene Stahlsorten die gleiche Behandlung erfahren haben, ist ihre Mikrostructur bis zu einer gewissen Grenze charakteristisch für die Härte. 2. Werden Proben derselben Stahlsorte in verschiedenen Zuständen beobachtet, so weist die Mikrostructur darauf hin, welche Bearbeitung der Stahl erfahren und von welcher und bis zu welcher Temperatur er abgekühlt wurde. *Op.*

J. W. Retgers. Thalliumsilbernitrat als schwere Schmelze zu Mineraltrennungen[1]). — Gelegentlich seiner Untersuchung über die Isomorphieverhältnisse zwischen Silbernitrat einerseits und den Alkalinitraten andererseits fand Verfasser, dafs die Doppelsalze von $AgNO_3$ mit KNO_3, $(NH_4)NO_3$ und $TlNO_3$ sehr niedrige Schmelzpunkte besitzen, verglichen mit denen der einfachen Salze:

	Schmelzp.		Schmelzp.		Schmelzp.
KNO_3	353°	NH_4NO_3 . . .	165°	$TlNO_3$	205°
$AgNO_3$	224°	$AgNO_3$	224°	$AgNO_3$	224°
$KAg(NO_3)_2$ . .	125°	$NH_4Ag(NO_3)_2$.	97°	$TlAg(NO_3)_2$ . .	75°

Die leichte Schmelzbarkeit und das hohe specifische Gewicht des Thallosilbernitrats lassen diese Verbindung als schwere Schmelze zu Metalltrennungen ganz besonders geeignet erscheinen. Die Schmelze, die auf dem Wasserbade bereits vorgenommen werden kann, ist vollkommen farblos und so dünnflüssig, dafs Mineralkörner rasch und leicht sinken oder steigen. Eine Zersetzung

[1]) Jahrb. Mineral. 1893, S. 90—94.

der Schmelze ist nicht zu befürchten, da die Zersetzungstemperatur erst in der Glühhitze liegt. Das Doppelsalz ist sehr beständig, doch tritt am Lichte nach längerer Zeit Schwärzung ein, die man durch Aufbewahren im Dunkeln leicht verhindern kann. Durch Umkrystallisiren läfst sich die Verbindung rasch reinigen. Ein besonderer Vorzug der Schmelze besteht darin, dafs man, da das geschmolzene wasserfreie Salz und die heifs concentrirte, wässerige Lösung ohne Trübung sich mischen, durch Zufügen von Wasser auf jedes geringere specifische Gewicht einstellen kann. Hierzu verfährt man am besten so, dafs man etwas mehr Wasser zugiebt als nöthig war und dann so lange eindampft, bis ein in der Schmelze befindlicher Indicator, ein Krystallkörnchen von der gewünschten Dichte, das anfangs am Boden lag, gerade zu schwimmen anfängt. Es ist gut, so viel von dem Doppelsalz zu nehmen, dafs eine 2 bis 3 cm hohe Schicht reiner Schmelze zwischen den beiden zu trennenden Mineralschichten vorhanden ist. Das Doppelsalz stellt man sich dar, indem man das durch Auflösen von Thallium in kalter concentrirter Salpetersäure gewonnene Thallonitrat nach dem Auswaschen mit wenig Wasser unter Zugabe der nöthigen Silbernitratmenge in warmem Wasser löst und die erhaltenen Krystalle durch Umkrystallisiren reinigt, oder man löst äquivalente Mengen von Thallium und Silber in Salpetersäure und verdampft durch Erhitzen die freie Säure. *Op.*

W. Muthmann. Beiträge zur Volumentheorie der krystallisirten Körper [1]). — Die Versuche von Kopp, Schröder u. A., das specifische Volumen der festen Stoffe aus den Atomvolumen der Elemente zu berechnen, konnten vor Allem deswegen zu keinem befriedigenden Ergebnisse führen, weil das Volumen der Elemente sowohl wie das der Verbindungen in den verschiedenen polymorphen Modificationen desselben Stoffes verschieden ist und eine bestimmte Modification herauszugreifen willkürlich ist. Es mufs deshalb die Krystallform berücksichtigt werden und es dürfen zunächst nur solche Verbindungen verglichen werden, die isomorph sind. (Der Verfasser benutzt leider für das Wort Molekularvolumen das Wort Aequivalentvolumen, ohne dafs er etwa äquivalente Mengen der Stoffe vergleicht. Als Aequivalentvolumen bezeichnet er das Volumen von 1 g-Mol. Bleinitrat, nicht von einem halben, und ebenso das von 1 g-Mol. Silbernitrat. Es soll hier das Wort Molekularvolumen beibehalten werden.) Es wird gezeigt, dafs in den Salzen verschiedener Säuren dasselbe Metall keineswegs immer

[1]) Zeitschr. Kryst. 22, 497—551.

dasselbe Volumen einnimmt und ebenso wenig in den Salzen verschiedener Metalle derselbe Säurerest. Der Verfasser geht von der Ansicht aus, dafs die Krystalle nicht aus den chemischen Molekülen direct aufgebaut sind, sondern aus deren Complexen, den Krystallbausteinen. Die Anzahl der einfachen Moleküle in den Krystallbausteinen isomorpher Stoffe ist gleich grofs, so dafs also die Gewichte der Krystallbausteine deren Molekulargewichten entsprechen. Verfasser untersucht nun nicht, wie sich das Gesammtvolumen des Krystallmoleküls beim isomorphen Ersatz eines Bestandtheiles durch einen anderen ändert, sondern wie sich die Entfernungen der Moleküle in drei Richtungen ändern. Diese Richtungen nennt er die topischen Axen. Er untersucht zunächst solche Krystalle, die sich auf die parallelepipedischen Gitter von Bravais zurückführen lassen. Indem er den einzelnen Parallelepipeden ein dem Molekularvolumen proportionales Volumen zuschreibt, d. h. das der Krystallmoleküle, und über das Verhältnifs der Axen des Parallelepipeds, welches ja zu dem Verhältnifs der Krystallaxen in rationalem Verhaltnifs stehen mufs, gewisse auf Habitus und Spaltbarkeit begründete (etwas willkürliche) Annahmen macht, gelangt er zu einer Berechnung der Verhältnisse der topischen Axen bei isomorphen Substanzen, erfährt also, in welcher Richtung bei dem Ersatz eines Stoffes durch einen anderen eine Ausdehnung oder Contraction hauptsächlich stattfindet. So ergiebt sich bei dem Vergleich des tetragonalen primären Kaliumphosphats, KH_2PO_4, mit dem primären Kaliumarsenat, dafs sich die Schwerpunkte der Moleküle nach allen Richtungen fast gleichmäfsig von einander entfernen. Wird dagegen im Phosphat oder im Arsenat das Kalium durch Ammonium ersetzt, so entfernen sich die Krystallbausteine von einander hauptsächlich in der Richtung der Hauptaxe, während in der Richtung der Nebenaxen nur eine minimale Aenderung erfolgt. Daraus zieht der Verfasser Schlüsse auf die Gruppirung der chemischen Moleküle im Krystallmolekül, insbesondere auf die Lage der Kalium- und Phosphor-, resp. Ammonium- und Arsenatome zu den übrigen Molekülen. In ähnlicher Weise vergleicht der Verfasser die Molekularvolume und Axenverhältnisse der Permanganate von Kalium, Rubidium, Cäsium und Ammonium und des mit diesen isomorphen Kaliumchlorats. Die Messungen der Krystalle und ihrer Dichte wurden an sorgfältig gereinigten Materialien vorgenommen. Wird in den Permanganaten ein Metallatom durch ein anderes ersetzt, so ergeben sich bei diesen rhombisch krystallisirenden Stoffen erhebliche Aenderungen in der *a*- und *c*-Axe,

und verschwindende in der *b*-Axe. Wird dagegen im Kaliumpermanganat das Mangan durch Chlor ersetzt, so ändert sich die Entfernung der Moleküle nach allen Richtungen etwa gleich stark. — Aus Berechnungen des Molekularvolumens der Alkalihaloide, Selenate und Sulfate, und von Calcium-, Strontium- und Baryumcarbonat, sowie aus den oben angeführten Messungen schliefst der Verfasser, dafs in isomorphen Reihen einer Vergröfserung des Molekulargewichtes eine Vergröfserung des Molekularvolumens entspricht, wenn die Elemente, durch die sich die Glieder der isomorphen Reihe unterscheiden, derselben Gruppe im periodischen System angehören. Dafs Ersatz des Mangans durch Chlor im Permanganat keine Vermehrung des Molekularvolumens bedingt, führt der Verfasser zusammen mit anderen Ausnahmen darauf zurück, dafs die sich vertretenden Elemente eben nicht derselben Gruppe des periodischen Systems angehören (Mangan und Chlor gehören doch aber in die siebente Gruppe? Der Ref.). Zum Schlufs bespricht der Verfasser die Unterschiede zwischen den Bravais'schen Raumgittern und den Sohncke'schen Punktsystemen. Bei Bravais sind die Krystallbausteine die physikalischen Moleküle, bei Sohncke sind es die chemischen. *Bdl.*

Ugo Alvisi. Beobachtungen über das Molekulargewicht und die Dichte der Körper im festen und flüssigen Zustande. Haloide [1]). — Eine Zusammenstellung der Dichten und Molekularvolume der Haloide ergiebt, dafs etwa drei Viertel aller Chloride ein Molekularvolumen von etwa 26, ein gröfserer Theil aller Bromide von etwa 32, der Jodide von etwa 38 und der Fluoride von etwa 12,5 besitzt. *Bdl.*

A. Liversidge. Die specifischen Gewichte einiger Edelsteine [2]). — Verfasser hat eine grofse Anzahl reiner Edelsteine verschiedener Herkunft bestimmt. Die gewonnenen Resultate sind in vier Tabellen niedergelegt, aus denen der nachfolgende Auszug herrührt. Das specifische Gewicht beträgt von: Beryll 2,6312 bis 2,7816; Chrysoberyll 2,9241 bis 3,7074; Chrysolith 3,3772; rother Korund (Rubin) 3,7331 bis 4,0880; blauer Korund (Saphir) 3,8822 bis 4,1068; grüner Korund (orientalischer Smaragd) 3,9668 bis 4,1082; Diamant 3,4701 bis 3,5585; Mondstein (Feldspath) 2,5772 bis 2,5826; Granat (Almandin) 3,9089 bis 4,2431; Granat (Kaneelstein) 3,6363 bis 3,7276; Lapis Lazuli 2,7629; Perlen 2,6784 bis 2,7237; Bergkrystall 2,6830; Amethyst 2,6434 bis 2,6529; Rosen-

[1]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 3, II, 376—382. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 16, 205—209.

quarz 2,6632; Rauchtopas 2,6517 bis 2,6531; Katzenauge 2,6667; Opal 2,0074 bis 2,0746; Spinell 3,5761 bis 3,6343; Topas 3,4622 bis 3,5658; brauner Turmalin 3,0040; Türkis 2,7345; Zirkon 4,4714 bis 4,7757. *Op.*

Max Toepler. Bestimmung der Volumenänderung beim Schmelzen für eine Anzahl von Elementen[1]). — Verfasser bestimmt, um wie viel Cubikcentimeter sich 1 g des betreffenden Elementes beim Schmelzen ausdehnt (K_λ). Er arbeitet mit Dilatometern mit und ohne Füllflüssigkeit oder bei den höher schmelzenden Elementen mit oben offenen Pyknometern, die bei der Schmelztemperatur des Elementes durch Abstreichen gefüllt werden. Der beim Abkühlen entstehende Hohlraum wird mit Hülfe einer geeigneten Substanz ausgewerthet. Verfasser zeichnet die Ablesungen des Flüssigkeitsstandes unterhalb und oberhalb des Schmelzpunktes als Functionen der Temperatur und berechnet durch Verlängerung beider Linien bis zum Schmelzpunkt aus der Differenz der Ablesungen, dem Kaliber der Capillaren und der eingewogenen Menge Substanz die Ausdehnung. Wo, wie beim Kalium, vor dem Schmelzen Erweichen stattfindet, wird die regelmäfsige Ausdehnung bis zum Schmelzpunkt extrapolirt. Beim Arbeiten mit dem Pyknometer findet Verfasser das specifische Gewicht der flüssigen Substanz beim Schmelzpunkt und der festen Substanz bei Zimmertemperatur. Schwefel, Selen, Tellur giebt sehr complicirte Curven, weil in der Nähe des Schmelzpunktes allotrope Veränderungen einsetzen. Die Resultate hängen zum Theil von der Abkühlungsgeschwindigkeit ab.

	K_λ	Ausdehnung in Proc.		K_λ	Ausdehnung in Proc.
Na	0,0264	2,5	Co	0,0064	5,2
Al	0,019	4,8	Sn	0,00390	2,8
S	0,0287	5,5	Sb	0,0022	1,4
K	(0,030 erweicht)	2,5	Te	0,0123	—
			J	0,0434	21,1
Zn	0,010	—	Tl	0,0027	3,1
Se	(0,018 s. u.)	—	Pb	0,0034	3,7
Br	0,0511	—	Bi	— 0,0034	— 3,27
Rb	0,014	—			

[1]) Ann. Phys. 53, 343—378.

Der für das Selen angegebene Werth gilt für das Schmelzen der β-Modification (4,5 spec. Gew.), die dem monoklinen Schwefel und dem krystallinischen Tellur entspricht; der Werth ist aus den analogen Werthen für Schwefel und Tellur interpolirt. Es hat sich in allen Atomgruppen eine regelmäfsige Abnahme von K_1 mit wachsendem Atomgewicht gezeigt. Berechnet man die Ausdehnung pro Grammatom, so erhält man eine periodisch auf- und absteigende Curve, die derjenigen für das Atomvolumen sehr ähnlich ist. Der Ausdehnungscoëfficient der Elemente in fester Form und ihre Volumenänderung beim Schmelzen stehen in einem bestimmten Abhängigkeitsverhältnisse zu einander:

	Spec. Gew.	fest	geschmolzen	b. Schmelzp.
Sb	6,62	20°	6,410	460°
Cd	8,62	18°	7,975	320°
Al	2,70	20°	2,426	720°

W. A. R.

V. Meyer u. W. Riddle. Ueber Schmelzpunktsbestimmungen bei Glühhitze [1]). — Anschliefsend an die früheren Versuche [2]) über die Schmelzpunkte anorganischer Salze haben Verfasser mit einem dreimal so grofsen Luftthermometer und wesentlich verbesserten Arbeitsmethoden die Bestimmungen wiederholt, wobei die früheren Zahlen im Wesentlichen bestätigt wurden. Nur bei Soda wurde ein erheblich niedrigerer Schmelzpunkt gefunden als früher. Er liegt zwar noch viel höher als der des Chlornatriums und des Natriumsulfats, aber viel niedriger als der der Pottasche. Eine bestimmte Zahl kann jedoch noch nicht angegeben werden. Der Unterschied kann darin begründet sein, dafs früher der Erstarrungspunkt, jetzt aber der wirkliche Schmelzpunkt bestimmt worden ist. *B.*

V. Meyer, W. Riddle u. Th. Lamb. Verfahren zur Bestimmung von Schmelzpunkten bei Glühhitze [3]). — In Verfolgung früherer Versuche, die Verfasser in zwei vorläufigen Mittheilungen [4]) beschrieben haben, haben dieselben die Versuche mit wesentlich verbesserten Hülfsmitteln wiederholt, fanden aber, dafs die Resultate, die sie durch Messung der Erstarrungstemperatur der Salze erhielten, im Allgemeinen keine bessere Uebereinstimmung zeigten als die früheren. Diese Fehler wurden durch die Zähigkeit und das schlechte Wärmeleitungsvermögen der erstarrenden Salzmasse bedingt, indem letztere an verschiedenen Stellen verschiedene

[1]) Ber. 27, 766. — [2]) JB. f. 1893, S. 96. — [3]) Ber. 27, 3129—3143. — [4]) JB. f. 1893, S. 96 u. vorst. Referat.

Temperatur zeigt, zum Beispiel an der einen Stelle bereits erstarrt ist, während sie an einer anderen noch ziemlich dünnflüssig ist. Es wurde daher bei erneuten Versuchen nicht mehr der Erstarrungspunkt, sondern der Punkt festgestellt, bei welchem eine möglichst kleine Substanzprobe von dem festen in den flüssigen Zustand übergeht, wodurch die obigen Uebelstände vermieden wurden. Die Versuche wurden in einem Apparat aus Platin ausgeführt, der im Princip nicht viel von den zur Bestimmung von Schmelzpunkten organischer Substanzen gebräuchlichen Apparaten abweicht und den Vortheil hatte, dafs er mit sehr kleinen Substanzmengen arbeitet. Um den Moment des Schmelzens genau feststellen zu können, war in die Probe ein feiner Platindraht eingeschmolzen, der aufserhalb des Apparates über eine Rolle laufend durch ein Gewicht belastet war, beim Schmelzen der Probe sich löste, wodurch das Gewicht gegen eine kleine Glocke schlug und so den Moment für die Ablesung des Luftthermometers anzeigte. An Stelle der früher verwendeten Salzsäure wurde Kohlensäure zur Verdrängung der Luft gewählt, die in einem Schiff'schen Apparat über Kalilauge gemessen wurde. Es ergab sich, dafs bei dieser Anordnung, wenn auch das Erhitzungsbad nicht an allen Stellen denselben Erhitzungsgrad angenommen hatte, die Resultate doch nicht um mehr als 5° von einander abwichen. Im Mittel wurden folgende Resultate für die Schmelzpunkte der verschiedenen untersuchten Salze erhalten:

Chlornatrium	815,4°	Natriumsulfat	863,2°
Bromnatrium	757,7°	Kaliumsulfat	1078,0°
Jodnatrium	661,4°	Jodrubidium	641,5°
Chlorkalium	800,0°	Jodcäsium	621,0°
Bromkalium	722,0°	Chlorcalcium	806,4°
Jodkalium	684,7°	Chlorstrontium	832,0°
Natriumcarbonat	849,2°	Chlorbaryum	921,8°
Kaliumcarbonat	878,6°		

Controlirt wurden diese Bestimmungen durch Beobachtung der Reihenfolge, in welcher diese Salze ohne besondere Vorsichtsmafsregeln an einem Platindraht zum Schmelzen gebracht werden konnten. Die Versuche von Le Chatelier[1]), welche die Feststellung der Schmelzpunkte von Salzen auf thermoelektrischem Wege zum Ziele hatten, gaben in vielen Fällen abweichende Resultate. Eine Gesetzmäfsigkeit in den Schmelzpunkten zeigte sich nur insofern, als das in chemischer Hinsicht in der Mitte

[1]) JB. f. 1887, S. 204.

einer Reihe stehende Salz auch den mittleren Schmelzpunkt zeigte. Weitergehende Regelmäfsigkeiten konnten nicht aufgefunden werden. *B.*

G. H. Bayley. Verflüchtigung von Salzen während der Verdampfung[1]. — In einem Stück Filtrirpapier, das sich über einer auf dem Wasserbade verdampfenden Chlorkaliumlösung befand, konnte Verfasser Chlorkalium nachweisen. Der Versuch gelang bei den Chloriden aller Alkalimetalle und erklärt ihn der Verfasser so, dafs sich mit dem Wasser auch feste Substanzen verflüchtigen. Die Stärke der Verflüchtigung wurde bestimmt entweder durch die Gehaltsabnahme der verdampfenden Lösung oder durch die Bestimmung der festen Substanz im condensirten Dampf. Aus den Versuchen ergiebt sich, dafs mit der Concentration der Lösung die Verflüchtigung zunimmt und von den Alkalimetallen Chlorlithium am schwächsten, Chlorcäsium am stärksten verdampft. Da im Destillat auch stets das neutrale Salz vorhanden ist, kann eine hydrolytische Abspaltung von Salzsäure nicht stattfinden. *Op.*

W. Spring. Ueber das Vorkommen gewisser für den Flüssigkeits- oder Gaszustand charakteristischen Eigenschaften bei festen Metallen[2]. — Ueberträgt man die kinetische Theorie auf die festen Körper und nimmt an, dafs auch bei diesen die Molekeln bei gegebener Temperatur nicht mit der gleichen Geschwindigkeit schwingen, dafs es in jedem Augenblick also wärmere und kältere Molekeln giebt, so mufs es für jeden festen schmelzbaren Körper eine Temperatur geben, oberhalb deren die Schnelligkeit der am raschesten schwingenden Molekeln für einen Augenblick der Schmelztemperatur entspricht. Diese Molekeln, die also die charakteristischen Eigenschaften des Flüssigkeitszustandes besitzen, werden sich an der Oberfläche, wo die Molekeln ein weites Bewegungsfeld finden, am leichtesten bilden. Zur Prüfung dieser Annahmen prefst Spring die möglichst ebenen Grundflächen zweier Cylinder eines Metalles mit Hülfe eines eisernen Schraubstockes auf einander und erwärmt sie einige Stunden auf 200 bis 400°. Die Metalle haften mit sehr grofser Festigkeit an einander mit Ausnahme des Antimons, das ein harter, spröder Körper ist und dessen Molekeln nach den oben erwähnten Annahmen jedenfalls tactmäfsig schwingen, also alle die gleiche Temperatur besitzen. Es ist demnach bei Antimon nicht zu erwarten,

---

[1]) Chem. Soc. J. **65**, 445—450. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. **15**, 65—78 u. Belg. Acad. Bull. **28**, 23—27.

dafs einige Molekeln bis zur Schmelztemperatur gelangt sind, wenn die Temperatur sich bis in die Nähe des Schmelzpunktes erhebt. Die Cylinder von Aluminium, dessen Löthen schwierig ist, haften sehr fest auf einander. Setzte Verfasser Cylinder verschiedener Metalle auf einander und erhitzte sie unter Pressung einige Zeit, so bilden sich Legirungen der beiden Metalle und die Schweifsung ist eine so vollkommene, dafs die Reifsfläche keineswegs durch die Berührungsebene geht. Durch chemische Analyse konnte Verfasser zeigen, dafs Zink und Kupfer in einer Schicht von ca. 18 mm, Cadmium und Kupfer in einer von 15 mm mit einander vereinigt waren. Dies zeigt die hohe Diffusionsfähigkeit dieser Metalle. Um die Verflüchtigung von Cadmium und Zink unterhalb der Schmelzpunkte zu untersuchen, erhitzte er die Metallpaare Cadmium-Kupfer und Zink-Kupfer in einem Heizbade auf 300 resp. 380° derart, dafs er in den einen dieser Metallcylinder eine Höhlung von nicht mehr als 0,0008 mm dreht und ihn auf den Kupfercylinder setzt. In der That liefs sich bei dieser Versuchsanordnung auf dem Kupfer eine Legirung beider Metalle nachweisen. *Op.*

James Dewar. Zähigkeit fester Körper[1]. — Um die Zähigkeit fester Substanzen zu bestimmen, bediente sich der Verfasser eines massiven Stahlblockes mit weiter Bohrung, in der ein Stahlcylinder niedergedrückt werden konnte. Die weite Bohrung endigte in einer engeren Bohrung von $^1/_{10}$ Zoll Länge und $^1/_{16}$ Zoll Durchmesser. Der angewandte Druck betrug bis 60 Tons pro Quadratzoll und dauerte das Experiment nicht länger als 5 bis 10 Minuten. Die untersuchten Substanzen liefsen sich bequem in zwei Gruppen theilen, von denen die eine solche Körper enthält, die als Draht (meist schon bei einem Druck von 30 bis 40 Tons) herausgeprefst wurden, während die andere aus Verbindungen besteht, die kaum eine Spur von Zähigkeit zeigten. Folgende Körper, von denen die wasserhaltigen mit aq. bezeichnet sind, flossen in Drahtform aus: Natriumsulfat aq.; Natriumcarbonat aq.; Natriumthiosulfat aq.; Magnesiumchlorid aq., Ferrosulfat aq.; Ammoniumchlorid; Chlor-, Brom-, Jod-, Cyankalium; die Nitrate von Ammonium, Kalium und Silber; Strontiumchlorid aq.; Aluminiumsulfat aq.; Natronhydrat; Oxalsäure aq.; Natriumacetat; nur langsam flossen: Calciumchlorid; Acetamid; Bleiacetat; Benzoësäure; Graphit (leicht brüchiger Draht); Jod (leicht, langer zusammenhängender Draht); Harnstoffe leicht;

[1]) Chem. News 69, 307—308.

Anthrachinon (sehr langsam und brüchig). Von den nachfolgenden Substanzen konnte keine drahtförmig erhalten werden Natriumphosphat aq.; Brom aq.; Alaune; Natriumnitrat; Chloride von Natrium, Lithium, Zink, Quecksilber, Magnesiumsulfat aq.; Ammoniumsulfat; die Oxalate von Natrium und Eisen; Seignettesalz; Arsentrioxyd; Ferrocyankalium; Natriumacetat; Ammoniumacetat; Nitrate von Baryum und Strontium; Aetzkali; trockenes Carbonat und Sulfat von Natrium; trockenes Aluminiumsulfat; Zucker; Stärke; Naphtaline. Der Verfasser stellt die Bestimmung der Drucke in Aussicht, die bei jeder Substanz zur Auspressung nöthig sind und wahrscheinlich eine Constante bilden werden. Die Ausflufsgeschwindigkeit von Ammoniumrhodanat wurde bei 60 Tons Druck zu 1 Zoll pro Minute gefunden. *Op.*

Ch. Margot. Adhäsion von Aluminium und einigen anderen Metallen an Glas [1]). — Mit einem Aluminiumstabe kann man bequem auf Glasplatten Figuren einritzen, sobald die Platte etwas feucht und vor Allem vollkommen fettfrei ist. Behandelt man diese Glasplatten mit Salzsäure oder Natronlauge, so löst sich zwar das anhaftende Aluminium auf, es hinterbleibt aber noch ein deutlicher Eindruck auf der Glasplatte. Auch mit Magnesium läfst sich dieser Versuch anstellen, wenn die Platte genügend feucht ist. Durch Oxydation des Magnesiums an der Luft verschwinden jedoch die Striche bald. Mit Cadmium und Zink gelingt es nur schwer, auf Glas Figuren einzugraviren und mufs bei diesen Metallen die Glasplatte vollkommen trocken sein. Ebenso wie Glas läfst sich auch Beryll, Topas, Rubin, Schmirgel und Quarz, nicht aber Diamant von diesen Metallen ritzen. *Op.*

B. Kosmann. Ueber die chemische Bindung des sogenannten Krystallwassers in den Mineralien [2]). — Im Verfolg seiner Anschauung von der Gleichheit des Krystallwassers und des Constitutionswassers in den Mineralien wendet sich Verfasser gegen die Ansicht, nach der das Krystallwasser von einer Verbindung physikalisch aufgenommen werde und an der Krystallisation theilnehme, aber trotzdem für die Constitution derselben nicht in Frage komme. Die Wasseraufnahme einer anhydrischen Verbindung kennzeichnet das Wasser nicht als Krystallisationswasser, da z. B. bei Baryt und Aetzkalk, die ebenso leicht Wasser aufnehmen wie abgeben, dieses Wasser als Constitutionswasser angesehen wird. Die Wasseraufnahme von gebranntem Gyps und

---

[1]) Arch. ph. nat. **32**, 138—144. — [2]) Zeitschr. deutsch. geol. Ges. **45**, 520—530.

Aetzkalk ist nach Verfassers Ansicht ein gleichwerthiger Vorgang. Die Aufnahme und Abgabe von Wasser steht vor Allem in Beziehung zur chemischen Energie, die bei der Bildung der wasserfreien Sulfate, Haloide und Phosphate theils als Verbindungswärme auftritt, theils als Lösungswärme die Körper zur Wasseraufnahme befähigt. *Op.*

S. Surawics. Zur Kenntnifs der physikalischen Eigenschaften der wasserfreien und wasserhaltigen Verbindungen[1]). — Aus einer Tabelle, in der der Verfasser eine grofse Anzahl wasserfreier nebst den dazu gehörigen wasserhaltigen Verbindungen unter Angabe ihres Krystallsystems zusammengestellt, ergiebt sich, dafs die wasserfreien Verbindungen meistentheils einem Krystallsystem von höherer Symmetrie angehören. Die morphotrope Function des Krystallwassers ist also bei den wasserfreien Verbindungen eine derartige, dafs sie deren Symmetrie herabsetzt und somit eine wesentliche Veränderung ihrer thermischen, optischen und mehrerer anderer chemischen und physikalischen Eigenschaften bedingt. Zu den letzteren gehören unter anderen, wie aus einer weiteren Tabelle ersichtlich ist: Verminderung des specifischen Gewichtes und der Härte, Zunahme des specifischen Volumens. Bemerkenswerth ist ferner die gleiche Symmetrieveränderung, die einige wasserfreie, isomorphe Krystallformen ($NaCl$, $NaBr$, NaJ, Al_2O_3, Fe_2O_3) durch ein und dieselbe Anzahl Krystallwasser erfahren. Bei Kaliumtellurbromid ($2KBr.TeBr_4$), saurem schwefligsaurem Kali ($K_2S_2O_5$), Rubidiumplatinnitrit ($Rb_2Pt N_4O_8$), saurem oxalsaurem Thallium (C_2O_4HTl), Traubensäure ($C_7H_6O_6$), salpetersaurem Ammonplatinammoniak ($PtN_2O_6.4NH_3$), schwefelsaurem Natron-Lithium ($NaLiSO_4$), wolframsaurem Kali (K_2WoO_4), pyrophosphorsaurem Thallium ($Tl_4P_2O_7$), Cholsäure ($C_{24}H_{40}O_5$) bedingt die Wasseraufnahme keine Veränderung des Krystallsystems. Diese Fälle sucht Verfasser durch die Annahme zu erklären, dafs hier vielleicht solche wasserhaltige Verbindungen mit wasserfreien verglichen sind, die, wäre ihnen ihr Krystallwasser entzogen, isomere, metamere oder polymere Formen der letzteren sein würden. Auf diesen Umstand ist es auch nach Ansicht des Verfassers zurückzuführen, dafs Zinkoxyd hexagonal, Zinkhydroxyd rhombisch krystallisirt, während sich reguläre Octaëder von der Zusammensetzung $Zn(OH)_2H_2O$ abscheiden, wenn man eine gesättigte Lösung von Zinkhydroxyd in Natronlauge mehrere Wochen stehen läfst. In völligem Widerspruch

[1]) Ber. 27, 1306—1316.

mit der angeführten Gesetzmäfsigkeit stehen die Bromabkömmlinge des Anhydroecgonins und das saure schwefelsaure Natrium. Bei Jadeït, Hydrocerussit und Zinkosit sind die Unregelmäfsigkeiten auf Beimengungen zurückzuführen, von denen längst bekannt ist, dafs nur Spuren derselben die Krystallisation stark beeinflussen.
Op.

B. Kosmann. Ueber die Bindung des Wassers in anorganischen Salzen [1]). — Verfasser macht bezüglich der Arbeit von Surawics [2]) darauf aufmerksam, dafs er dieselbe Materie aus dem Princip seiner Hydratisationstheorie und der dieselbe begründenden thermochemischen Grundlagen heraus bereits früher bearbeitet und eine erschöpfende Erklärung dafür gegeben hat [3]).
Op.

B. Kosmann. Zur Constitution hydratisirter Verbindungen [4]). — Ueber den ersten Theil der Arbeit, in der Verfasser Surawics gegenüber Prioritätsansprüche geltend macht, ist bereits berichtet worden [5]). Im zweiten Theile beschäftigt sich Verfasser mit Kastle's [6]) Arbeit über die Farbenveränderungen von Salzen in Lösungen, die in Verfassers Hydratisationstheorie ihre Erklärung finden.
Op.

C. E. Linebarger. Ueber die Bestimmung kleiner Dissociationsspannungen, speciell krystallwasserhaltiger Salze [7]). — Wenn der Partialdruck eines Dissociationsproductes für Lösungen desselben bei verschiedenen Concentrationen und Temperaturen bekannt ist, so ist es möglich, wenn man das Gleichgewicht zwischen Lösungsmittel und dem dieses Dissociationsproduct gebenden Körper bei bestimmter Temperatur sich hat herstellen lassen, die Dissociationsspannung des letzteren aus einer Bestimmung seiner gelösten Menge zu entnehmen. Löst man daher zum Beispiel ein krystallwasserhaltiges Salz in Aether, so bildet sich ein wasserärmeres Hydrat und Wasser, das in Aether beschränkt löslich ist. Bei einer bestimmten Temperatur wird das höchste Hydrat Wasser abgeben, dessen Menge seiner Dissociationsspannung im Hydrat entspricht. Da der Partialdruck des Wasserdampfes in Lösungen von Wasser und Aether aus den Vertheilungsgesetzen berechnet werden kann, so giebt eine Bestimmung der gelösten Wassermenge die Dissociationsspannung. Verfasser bestimmt die Mengen Wasser, die der Aether aufgenommen, mit

---

[1]) Ber. 27, 1911—1912. — [2]) Vorst. Referat. — [3]) Berg- u. Hüttenm. Zeitg. 48, 85. — [4]) Chemikerzeit. 18, 1092—1093. — [5]) Vorst. Referat. — [6]) Dieser JB., S. 149. — [7]) Zeitschr. physik. Chem. 13, 500—508.

Hülfe des Beckmann'schen Siedeapparates. Die Siedepunktserniedrigungen sind unabhängig von der Menge des angewandten Aethers und des zugefügten Salzes, so dafs man beide nicht zu kennen braucht. Die erhaltenen Werthe kann Verfasser mit den von Frowein ermittelten vergleichen, der den Partialdruck des Wasserdampfes dadurch bestimmte, dafs er bei der Berührung krystallwasserhaltiger Salze von bekannter Dissociationsspannung mit Aether die aufgelöste Wassermenge bestimmte. Die Zahlen sind in guter Uebereinstimmung. Keine gut unter einander übereinstimmenden Siedepunktserniedrigungen konnten bei Chlorbaryum erhalten werden. Ebenso zeigte Eisensulfat eine unregelmäfsige Depression, deren Grund bei diesem Salz in einer chemischen Einwirkung auf den Aether zu suchen ist. Die gewonnenen Resultate lassen sich in dem Satz zusammenfassen, dafs: Dissociationsspannungen anstatt mittelst einer directen Druckmessung genauer und einfacher indirect aus Löslichkeitsbestimmungen sich ermitteln lassen. *Op.*

H. Lescoeur. Untersuchungen über die Dissociation der Salzhydrate und ähnlicher Verbindungen [1]. — Die Beobachtungsmethode ist die gleiche, die in der früheren Publication über diesen Gegenstand (JB. f. 1892, S. 391) von Lescoeur angewandt wurde; durch Messung von Dissociationsspannungen wurden nämlich die Hydrationsstufen der untersuchten Salze — in dieser Mittheilung der Haloide — ermittelt und die Ergebnisse zum Theil durch directe Analyse controlirt. So wurde die Existenz folgender Hydrate der Chloride festgestellt: $MgCl_2 + 6 H_2O$, $MgCl_2 + 4 H_2O$, $ZnCl_2 + 2 H_2O$, $CdCl_2 + 4 H_2O$, $CdCl_2 + H_2O$, $FeCl_2 + 6 H_2O$, $FeCl_2 + 4 H_2O$, $FeCl_2 + 2 H_2O$, $FeCl_2 + H_2O$, $Fe_2Cl_6 + 12 H_2O$, $CuCl_2 + 3 H_2O$, $CuCl_2 + 2 H_2O$, $CuCl_2 + H_2O$. Von Bromiden wurden folgende Hydrate ermittelt: $BaBr_2 . 2 H_2O$, $BaBr_2 . H_2O$, $MgBr_2 . 6 H_2O$, $MgBr_2 . H_2O$, $ZnBr_2 . H_2O$, $CdBr_2 . 4 H_2O$, $MnBr_2 . 4 H_2O$, $MnBr_2 . H_2O$, $FeBr_2 . 6 H_2O$, $FeBr_2 . 2 H_2O$, $FeBr_2 . H_2O$, $FeBr_3 . 3 H_2O$, $2 FeBr_3 . 3 H_2O$. Von Jodiden wurden erhalten: $NaJ . 4 H_2O$, $LiJ . 6 H_2O$, $BaJ_2 . 6 H_2O$, $MnJ_2 . 6 H_2O$, $MnJ_2 . 4 H_2O$, $MnJ_2 . 2 H_2O$, $MnJ_2 . H_2O$, $FeJ_2 . 2 H_2O$, $FeJ_2 . 2 H_2O$, $FeJ_2 . H_2O$. Höhere Hydrate als die hier angeführten existiren noch bei einigen Haloiden; sie konnten aber auf dem vom Verfasser eingeschlagenen Wege nicht nachgewiesen werden, weil ihre Dissociationsspannung mit der der gesättigten Lösung zusammenfällt. Durch Salzsäure wurden aus den Lösungen der

---

[1]) Ann. chim. phys. [7] 2, 78—117.

wasserhaltigen Chloride meist niedrigere Hydrate gefällt. Es wurden so die Hydrate erhalten: $BaCl_2 . H_2O$, $CdCl . H_2O$, $SrCl_2 . 2H_2O$, $CuCl_2 . 2H_2O$, $CoCl_2 . 2H_2O$, $NiCl_2 . 2H_2O$, $FeCl_2 . 4H_2O$, $MnCl_2 . 2H_2O$, $MgCl_2 . 4H_2O$. Nichts gefällt wurde durch Salzsäure aus gesättigten Lösungen von $Fe_2Cl_6 . 12H_2O$, $CaCl_2 . 6H_2O$, $ZnCl_2 . 2H_2O$. Nur solche gesättigten Lösungen gaben mit Salzsäure Niederschläge, deren Dampfspannung bei 20° gröfser als 8 mm ist. Die drei zuletzt angeführten Salze geben gesättigte Lösungen mit 5,4 bis 6,5 mm Dampfspannung. *Sf.*

M. P. Sabatier. Einige wasserhaltige Metallchloride[1]). — Veranlafst durch vorstehende Arbeit von Lescoeur bringt Verfasser seine den gleichen Gegenstand betreffenden Untersuchungen aus dem Jahre 1889[2]) in Erinnerung. Verfasser hat damals angegeben, wie Lescoeur jetzt wiedergefunden hat, dafs bei der Verwitterung im Vacuum in Gegenwart von Schwefelsäure aus den Salzen mit $6H_2O$ die Salze $SrCl_2, 2H_2O$; $NiCl_2, 2H_2O$; $CoCl_2, 2H_2O$ entstehen. Ebenso hatte Sabatier bereits für das Eisenchlorid die beiden Hydrate $Fe_2Cl_6, 12H_2O$ und $Fe_2Cl_6, 5H_2O$ gefunden. Im Gegensatz zu Lescoeur hatte Verfasser beim Verwittern von $MnCl_2 + 4H_2O$ stets das Salz $MnCl_2, {}^5/_3 H_2O$ erhalten und niemals $MnCl_2 + 2H_2O$, wie Lescoeur angiebt. Durch Krystallisation in gesättigter Salzsäure oder durch Verwitternlassen im Vacuum konnte Sabatier aus dem gewöhnlichen $MgCl_2$ mit $6H_2O$ ein Salz mit $5H_2O$ gewinnen, dessen Existenz Lescoeur verneint. Auch die Behauptung von Lescoeur, dafs die Krystallisation des Eisenchlorürs aus wässeriger Lösung ein Hydrat mit 6 Wasser liefere und nicht mit 4, das nur in schwach salzsaurer Lösung entstände, bestreitet der Verfasser, da er es auch aus nicht saurer Lösung erhalten habe. Verfasser erhielt aus wässerigen Lösungen stets das Kupferchlorid mit 2 Wasser, während Lescoeur ein Hydrat mit 1 Wasser gefunden hat. *Op.*

M. H. Lescoeur. Einige wasserhaltige Metallchloride[3]). [Aus Anlafs der Veröffentlichung von Sabatier][4]). — Verfasser weist die Prioritätsreclamation Sabatier's zurück und hält die Uebereinstimmung in den Resultaten ihrer Arbeiten trotz der von Sabatier angeführten Differenzen für eine genügende. *Op.*

J. M. van Bemmelen. Das Hydrogel und das krystallinische Hydrat des Kupferoxyds[5]). — Spring und Lucion[6]) machen in

[1]) Bull. soc. chim. Paris 11, 546. — [2]) JB. f. 1889, S. 336. — [3]) Bull. soc. chim. Paris [3] 11, 853. — [4]) Vorst. Referat. — [5]) Zeitschr. anorg. Chem. 5, 466—483. — [6]) JB. f. 1892, S. 511.

ihrer Mittheilung über die Entwässerung des blauen, gallertartigen Kupferoxyds unter dem Einflusse verdünnter Salzlösungen keinen Unterschied zwischen dem colloidalen und krystallinischen Hydrat und legen keinen Nachdruck darauf, dafs sie es mit einer Substanz im colloidalen Zustande zu thun haben, deren Wassergehalt zu einem grofsen Theil einen anderen Charakter als Hydratwasser hat. Sie finden die Zusammensetzung der Formel $CuO . 2H_2O$ entsprechend. Verfasser ist dagegen der Ansicht, 1. dafs das frisch gefällte colloidale Kupferoxyd (das Hydrogel) eine grofse Menge Wasser absorbirt hält, welches kein chemisch gebundenes Hydratwasser, sondern Imbibitions- und Absorptionswasser ist, wie er das bereits für Kieselsäure nachgewiesen hat; 2. dafs es beim Stehen unter Wasser und beim Trocknen allmählich Modificationen erleidet; 3. dafs diese colloidale Substanz sich in seinem Verhalten von dem krystallinischen Hydrat unterscheidet. Dafs der Wassergehalt von Oxyden oder Oxydhydraten im colloidalen Zustande (Hydrogels von Graham) von der Dampfspannung des Mediums, womit sie sich in Gleichgewicht gestellt haben, von der Temperatur, von den Modificationen, die das Colloid erlitten hat, abhängig ist, und dafs diese Eigenschaften beim Uebergange des Colloids in das krystallinische Hydrat aufgehoben werden. Das Hydrogel wurde nach den Angaben von Spring und Lucion aus verdünnter Kupfersulfatlösung mit verdünnten Alkalien dargestellt. Durch sorgfältiges Auswaschen läfst sich ein schwefelsäurefreies Product erhalten. Das krystallinische Hydrat wurde erhalten durch Behandeln von basischem, krystallinischem Kupfernitrat oder Kupfersulfat mit Kalilösung. Die angestellten Versuche erstrecken sich auf die Entwässerung des Hydrogels bei Temperaturen von 15 bis 50° und unter dem Einflusse von Alkali- oder Salzlösungen, die dabei auftretenden Umsetzungen, die Absorption von gelösten Substanzen und führen zu folgenden Resultaten, die vornehmlich in dem colloidalen Zustande des Hydrogels begründet sind. Wie andere Hydrogele (von SiO_2, Al_2O_3) enthält es in frischem Zustande eine grofse Menge Imbibitions- resp. Absorptionswasser schwach gebunden in unbestimmten Molekularverhältnissen. Es verliert in frischem Zustande das Wasser ganz oder fast ganz bei 15 bis 50°, noch rascher unter dem Einflusse von Alkali und Salzlösungen. Wenn es schon von Anfang an unter Wasser bei 15° aufbewahrt, oder wenn es als Gallerte, auffolgend bei niedrigen Concentrationen, der Gasphase ausgesetzt wird, erleidet es Modificationen. Es nähert sich allmählich dem Zustande und der Zusammensetzung des chemischen Hydrats $CuO . H_2O$. Indem es

unter fortwährend abnehmender Concentration der Gasphase Wasser verliert, stellt es sich jedesmal damit ins Gleichgewicht und hält das rückständige Wasser stärker gebunden. Schliefslich kann es 1 Mol. Wasser noch bei einer Temperatur von nahe an 100° festhalten und bietet dem Einflusse von Alkali und Salzlösungen grofsen Widerstand. Der Entwässerungsvorgang weist darauf hin, dafs der Complex ursprünglich eine feste Lösung darstellt. Das krystalline Hydrat von CuO dagegen hat von Anfang an die Zusammensetzung $CuO.H_2O$, ist dauerhaft gegenüber Alkalien, Salzlösungen und Erhitzung bis 100°. *Op.*

G. Gore. Temperaturveränderungen durch Berührung von Flüssigkeiten mit gepulverter Kieselsäure [1]). — Verfasser bestimmt die Temperaturerhöhungen, die eintreten, wenn er Kieselsäure zu den Lösungen verschiedener Salze giebt. Zu 50 ccm Lösung, die 10 Proc. wasserfreie Substanz enthielt, gab er 100 „Grains" reine und trockene Kieselsäure von gleicher Temperatur ohne Umschütteln. Das Maximum der Temperaturerhöhung trat schon nach drei Minuten ein.

	Grade C.		Grade C.		Grade C.
Na_2CO_3	0,04	$CuSO_4$	0,25	$FeSO_4$	0,38
$NiSO_4$	0,10	Citronensäure	0,25	KBr	0,38
$NaHCO_3$	0,12	KJ	0,26	$MnCl_2$	0,39
$SrCl_2$	0,12	KNO_3	0,26	$ZnSO_4$	0,41
$BaCl_2$	0,13	HBr	0,26	$MgCl_2$	0,41
$MnSO_4$	0,14	LiCl	0,28	$CdCl_2$	0.41
Na_2SO_4	0,15	$SrCl_2$ (5 Proc.)	0,28	H_2SO_4	0,42
$MgSO_4$	0,15	$CoCl_2$	0,29	H_3PO_4	0,44
$KClO_3$ (5 Proc.)	0,15	KSO_3 (5 Proc.)	0,29	$KHCO_3$	0,44
$CaCl_2$	0,18	NH_4Cl	0,30	$H_4P_2O_7$	0,47
NH_4NO_3	0,18	Na_2HPO_4 (5 Proc.)	0,30	HCl	0,48
Weinsäure	0,18	$KHSO_4$	0,30	KCN (1,25 Proc.)	0,60
HJO_3	0,19	$SrCl_2$ (20 Proc.)	0,30	KCN (2,5 Proc.)	0,67
$ZnCl_2$	0,20	**H_2O**	0,30	KCN (5,0 Proc.)	0,70
CoO_3	0,21	NaCl	0,32	NaCN	0,72
K_2SO_4	0,22	$FeCl_2$	0,33	$CdSO_4$	0,78
$CoSO_4$	0,23	HNO_3	0,34	KCN (10 Proc.)	0,82
NH_4Br	0,24	K_2CO_3	0,36	NH_4OH	1,40
NaBr	0,24	KBr	0,37		
$(NH_4)_2SO_4$	0,24	CH_3COOH	0,37		

[1]) Phil. Mag. 37, 306.

In jeder Lösung, aber auch in reinem Wasser trat eine Temperaturerhöhung ein. Verfasser weist darauf hin, dafs die Lösungen, deren Temperaturzunahme kleiner ist als die bei Wasser, Substanzen enthalten, die Wärme absorbiren und die Temperaturerhöhung verkleinern, während in den übrigen Lösungen Substanzen aufgelöst sind, die Wärme entwickeln und den Betrag der Temperaturzunahme vergröfsern. Es ist leicht möglich, dafs Verbindungen gefunden werden, in deren Lösung sogar eine Temperaturabnahme stattfinden kann. Dafs die Temperaturzunahme mit der Concentration zusammenhängt, zeigen die Versuche mit Cyankalium und Strontiumchlorid. Den Einflufs der Gröfse der festen Theilchen konnte der Verfasser dadurch nachweisen, dafs 100 „Grains" Quarzsand, dessen Körner einen ungefähren Durchmesser von $^1/_{16}$ Zoll besafsen, in 10 Proc. Kaliumcyanidlösung eine Temperaturerhöhung von nur 0,03° hervorriefen, während die Kieselsäure eine Temperaturänderung von 0,82° bewirkt hatte. Thonerde, von der 200 „Grains" zu 50 ccm einer 10 proc. Lösung zugesetzt wurden, wirkt bei Weitem stärker ein, und beträgt die Temperaturerhöhung in reinem Wasser 1,16°. Die gröfste Erwärmung, die bei Thonerde beobachtet wurde, betrug 2,58°, und zwar in Kochsalzlösung. Verfasser stellte noch weitere Versuche an mit verschiedenen Carbonaten und Oxyden in reinem Wasser und in 10 proc. Ammoniaklösung. Die Temperaturänderung in wässerigen Lösungen hat dreierlei Ursachen: die Vereinigung des Wassers mit dem Pulver, die Vereinigung der gelösten Substanz mit dem Pulver und die Trennung der Luftschicht. Verfasser macht auf den Einflufs aufmerksam, den sowohl diese Wärmeentwickelung bei der specifischen Wärmebestimmung unlöslicher Pulver, wie die Contraction beim Mischen von Wasser und unlöslichen Pulvern bei der Bestimmung der Dichte derselben ausüben mufs. *Op.*

G. Gore. Zersetzung von Flüssigkeiten in Berührung mit Kieselsäure [1]). — Zur Aufklärung der bereits bekannten Erscheinungen, dafs Essigsäure aus wässeriger Lösung beim Filtriren durch ein Quarzfilter zurückgehalten wird und fein vertheilte Kieselsäure Kaliumpermanganat einschliefst, untersucht der Verfasser genauer das Verhalten von Kieselsäure und anderen Verbindungen gegen eine grofse Reihe von Substanzen. Die Versuche wurden in der Weise angestellt, dafs 5 g der aufs Sorgfältigste gereinigten Kieselsäure zu 25 ccm einer Lösung gegeben wurden.

[1]) Chem. News **69**, 22—24, 33, 43—45.

Nach 16 bis 20 Stunden wurde die überstehende Flüssigkeit abfiltrirt und analysirt. In den Lösungen folgender Substanzen zeigt sich nach dem Behandeln mit Kieselsäure eine Abnahme des Gehaltes an gelöster Substanz: HCl, HBr, HJ, HNO_3, $HClO_3$, $HClO_4$, HJO_3, H_3PO_4, $H_4P_2O_7$, Weinsäure, Bernsteinsäure, $CuSO_4$, $CoCl_2$, $FeCl_2$, $FeSO_4$, $CdCl_2$, $ZnCl_2$, $MgCl_2$, $CaCl_2$, $SrCl_2$, $BaCl_2$, $LiCl$, $NaCl$, $NaBr$, NaJ, Na_2HPO_4, $NaHCO_3$, KCl, KBr, KJ, KNO_3, $KHSO_4$, $KHCO_3$, $RbCl$, RbJ, Rb_2SO_4, NH_4Cl, NH_4Br, $(NH_4)_2SO_4$, Trimethylamin. Bei diesen Lösungen tritt die relativ gröſste Absorption in den verdünnteren Lösungen ein, doch findet auch in einigen Fällen das Umgekehrte statt. Bei einzelnen Substanzen ändert sich die Absorption mit der Concentration so stark, daſs in der einen Lösung eine Absorption überhaupt nicht eintritt, während sie in einer davon verschieden concentrirten Lösung einen beträchtlichen Werth erreicht. In einer Schwefelsäurelösung wird in einer 1 proc. wie 10 proc. nichts absorbirt, in einer 5 proc. dagegen über 6 Proc. Von den angeführten Substanzen werden meist 2 bis 4 Proc. absorbirt. Bedeutend höher ist die Absorption in den Lösungen von $NaCN$, Na_2CO_3, K_2CO_3, in deren verdünnteren Lösungen sie etwa 83 bis 87 Proc. beträgt; in einer Lösung von Ammoniumsesquicarbonat werden 60 Proc., von Jod 38 Proc. und von $(NH_4)OH$ 21 Proc. absorbirt. Keine Einwirkung ist bei folgenden Substanzen zu constatiren: CrO_3, Oxalsäure, Citronensäure, $NiCl_2$, $NiSO_4$, $Na_2B_4O_7$, $FeCl_2$, $RbBr$. Eine Zunahme der Concentration wird bei folgenden Lösungen gefunden: $H_4P_2O_7$, $CuCl_2$, $CoSO_4$, $MnCl_2$, $MnSO_4$, $CdSO_4$, $ZnSO_4$, $MgSO_4$, Na_2SO_4, K_2SO_4, KSO_3, $KClO_3$, und zwar meist um 1 bis 3 Proc. Setzt man Kieselsäure zu einer Lösung zweier Substanzen, so ändert sich der Betrag der Absorption jedes einzelnen Stoffes. Beim Schütteln mit SiO_2 ist die Absorption gröſser als beim Filtriren durch ein Kieselsäurefilter. Wie angestellte Versuche zeigen, ist die Dauer der Einwirkung ohne wesentlichen Einfluſs. Der Werth der Absorption nimmt mit der Masse der zugefügten Kieselsäure nur wenig zu. Ebenso erhöht eine Temperatursteigerung die Absorption nur gering. In einer Mischung von Alkohol und Wasser bleibt die Absorption die gleiche. Setzt man gefälltes $BaSO_4$ zu einer Lösung von KNO_3, so reiſst das Baryumsulfat weniger Kaliumnitrat nieder, als wenn man es in der Lösung durch Einwirkung von $Ba(NO_3)_2$ auf K_2SO_4 entstehen läſst. Titansäure, Ferrioxyd, Thonerde, Baryumsulfat absorbiren die Alkalien weniger als Kieselsäure, obwohl ihr Pulver feinkörniger ist. Magnesiumcarbonat absorbirt nur sehr schwach, Calciumcarbonat überhaupt nicht.

Die Einwirkung zwischen Pulver und Lösung ist umkehrbar und folgt dem Gesetze des chemischen Gleichgewichtes. Verfasser hat gefunden, dafs Wärme bei der Absorption entwickelt wird. *Op.*

G. C. Schmidt. Ueber Adsorption [1]). — Um die Gültigkeit des Henry'schen Gesetzes bei den Erscheinungen der Adsorption zu studiren, bestimmt Verfasser das Theilungsverhältnifs, das sich beim Einbringen von gereinigter Kohle in die alkoholische Lösung von Jod und in die wässerige von Essigsäure, Bernsteinsäure, Oxalsäure einstellt. Das Verhältnifs $\left(\frac{c_2}{c_1}\right)^x$ ist in keinem der untersuchten Fälle constant; die adsorbirte Menge nimmt zwar mit der Verdünnung der Lösung ab, aber viel langsamer als die Concentration der Lösung; das Henry'sche gilt also hier nicht. Zur Widerlegung der Theorie von Witt, wonach sich beim Färben eine feste Lösung bilde, bestimmt der Verfasser den Theilungscoëfficienten zwischen Pikrinsäure und Cellulose, sowie Eosinlösung und Seide. Aus den gewonnenen Resultaten, wonach das Verhältnifs zwischen der Concentration des Farbstoffs in der wässerigen Lösung und der in der Faser inconstant ist, schliefst der Verfasser, dafs der Procefs der substantiven Färbung eine ausgesprochene Oberflächenwirkung ist. Verfasser macht darauf aufmerksam, dafs das Färben der Krystalle mit organischen Farbstoffen, wie es von O. Lehmann ausgeführt wird, wahrscheinlich ein Adsorptionsvorgang ist. *Op.*

A. Rosenstiehl. Ueber die Natur der Kräfte, welche bei der Färberei in Frage kommen [2]). — Um zu zeigen, dafs bei der Färberei auch eine chemische Reaction eintritt, wählt der Verfasser als Beispiel ein Silberstück, das im Schwefelwasserstoffstrome sich geschwärzt hat. Die schwarze Farbe rührt von einer chemischen Verbindung her, dem Silbersulfid, und doch lassen sich nicht Theile von dem Silberstück wegschaben, deren Analyse einfache Proportionen ergiebt, da das nicht angegriffene Silber am Silbersulfid fest haftet. Das Gleiche tritt nach Ansicht des Verfassers in der Färberei zu Tage, wo eine dünne Schicht der Faser mit der färbenden Substanz eine chemische Reaction eingegangen ist. Ebenso spielt die Adhäsion eine grofse Rolle. Verfasser kommt zu dem Schlufs, dafs bei dem Färben sowohl eine chemische Reaction wie mechanische Adhäsion stattfindet, deren Wirkungen sich gegenseitig unterstützen. *Op.*

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 15, 56—64. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 11, 44.

W. P. Dreaper. Theorie des Färbens[1]). — Verfasser färbte Seide mit Primulin, indem er in der Faser diazotirte und dann mit Phenol, Resorcin, Ammoniak, Salicylsäure, Anilin, m-Phenylendiamin und β-Naphtylamin entwickelte. Die so gefärbte Seide wurde mit Seifenlösung ausgezogen und die Menge des abgegebenen Farbstoffes nach 5, 10, 15, 30, 45 und 60 Minuten bestimmt. Es ergab sich, dafs die in der Faser diazotirten Farben eine viel gröfsere Beständigkeit besitzen als die Seide, die mit aufserhalb der Faser dargestellter Farbe ausgefärbt war. Die erhaltenen Resultate, die in verschiedenen Curven dargestellt sind, sprechen nach Ansicht des Verfassers gegen die Theorie der festen Lösungen, da nach dieser Theorie die in wie aufserhalb der Faser erzeugten Farben mit gleicher Stärke festgehalten werden müfsten. Die Thatsache, dafs das Primulin selbst bei der Einwirkung der Seifenlösung fester zurückgehalten wird als die aufserhalb der Faser diazotirten Farben, spricht für eine chemische Verbindung des Primulins mit der Faser. Da die Farben, die mit Aminen entwickelt wurden, beständiger sind als die mit Phenolen entwickelten, so scheint das Fibroin mehr saurer als basischer Natur zu sein. *Op.*

Carl Otto Weber. Substantive Farbstoffe und substantives Färben. Ein Beitrag zur Theorie des Färbens[2]). — Das Verhalten der Wolle, mit Farbstoffen sowohl saurer wie basischer Natur lackartige Verbindungen zu bilden, wird erklärt durch die Anwesenheit einer Amido- und einer Carboxylgruppe im Molekül der Wolle, das man durch die Formel:

$$W<{NH_2 \atop COOH}$$

darstellen kann, worin W das unbekannte Radical der Wolle bedeutet. Alle substantiven Farbstoffe besitzen entweder basischen oder sauren Charakter. Indigo, Anilinschwarz, Türkischroth, sowie alle mit Beizmitteln oder durch Diazotirung auf der Faser hergestellten Farbstoffe färben nicht anders als Chromgelb, Berlinerblau, d. h. es sind als unlösliche Niederschläge in den Hohlräumen der Faser mechanisch anhaftende Pigmente. Nach oben erwähnter empirischer Formel ist zum Beispiel Naphtolorange als Säure folgendermafsen:

$$W<{NH_3.O.SO_2.C_6H_4.N{=}N.C_{10}H_6OH \atop COOH}$$

in der Wolle gebunden, während die Formel für mit Magenta gefärbte Wolle

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 13, 95—100. — [2]) Daselbst, S. 120—127.

$$W{<}^{NH_2}_{CO.O-H_2N} \overset{C_6H_4}{\leqslant\!=\!=\!=\!\geqslant} C{<}^{C_6H_4NH_2}_{C_6H_4NH_2}$$

lautet. Die freie Carboxylgruppe der mit einer Säure gefärbten Wolle mufs sich mit einer Base ebenso wie ungefärbte Wolle färben lassen. Und in der That nimmt Wolle, die in einem grofsen Ueberschufs von Scharlach R gefärbt ist, in einem Bade von Magenta dieselbe Menge dieses Farbstoffes auf wie ungefärbte Wolle. Die Annahme, dafs Magenta an Scharlach R chemisch gebunden und die Wolle mit einem Magenta-Scharlachlack gefärbt sei, wird durch die Thatsache hinfällig, dafs beim Behandeln der so gefärbten Wolle mit Alkohol nur geringe Mengen von Magenta und keine Spur von Scharlach in Lösung geht, während der Magenta-Scharlachlack in Alkohol sehr leicht löslich ist. Der so gefärbten Wolle kommt folgende Formel zu:

$$W{<}^{NH_3.O.SO_2.C_6H_4.N=N.C_{10}H_6.OH}_{CO.O.NH_2 \overset{C_6H_4}{\leqslant\!=\!=\!=\!\geqslant} C{<}^{C_6H_4NH_2}_{C_6H_4NH_2}}$$

Crofs und Bevan[1]) haben gefunden, dafs sich die Jutefaser in Lösung von Ferriferricyanid gleichmäfsig mit Berlinerblau färbt und sahen darin einen stricten Beweis für die Witt'sche Theorie der festen Lösung. Verfasser weist dem gegenüber darauf hin, dafs die im Molekül der Jutefaser vorhandene Aldehydgruppe überall, wo sie sich befindet, reducirend wirken mufs und sich daher der Farbstoff in Folge der gleichmäfsigen Permeabilität der Jutefaser überall gleichmäfsig bilden mufs. Behandelt man, wie Verfasser[2]) früher gezeigt hat, Sulfonsäuren von starken Farbbasen mit Chlorbaryum und Gerbsäure, so reagirt die Sulfongruppe mit dem Chlorbaryum und die Amidogruppe mit der Gerbsäure. Badet man so gefärbte Wolle in Chlorbaryum oder Gerbsäure, so ist nicht die geringste Veränderung wahrzunehmen, die doch eintreten müfste, wenn der Farbstoff in der Wollfaser gelöst wäre. Gefärbte Wolle ist ebenso ein Lack wie die Verbindung von Alizarin mit Thonerde oder von Magenta mit Gerbsäure. Die Verwandtschaft, die sulfonirte basische Farbstoffe für mit Tannin gebeizte Baumwolle besitzen, ist um so geringer, je stärker die Sulfosäure und je schwächer basisch der nicht sulfonirte Farbstoff war. — Das Verhalten der Baumwolle gegen basische Farbstoffe ist verschieden von dem der Wolle, entsprechend dem geringeren sauren Charakter der Baumwolle. Sie wird

[1]) JB. f. 1892, S. 2905. — [2]) JB. f. 1893, S. 611.

durch basische Farbstoffe gefärbt, indem der Farbstoff ohne Trennung von Säure und Base unverändert aufgenommen wird. Der Thatsache, dafs Oxycellulose mit ihrem stärkeren sauren Charakter zu basischen Farbstoffen eine gröfsere Verwandtschaft besitzt als Cellulose, kann nicht durch die Witt'sche Hypothese erklärt werden. Der Färbeprocefs in der Baumwolle bei der Einwirkung saurer Benzidinfarben, die aus alkalischer Lösung in Form ihrer Salze aufgenommen werden, ist schwierig zu erklären. Mit Benzidinfarbstoffen gefärbte Baumwolle giebt mit Chlorbaryum und anderen Metallsalzen leicht Lacke. Die geringe Lichtbeständigkeit der auf Baumwolle erzeugten Benzidinfarben ist ein Beweis dafür, dafs bei der Einwirkung dieser Farben auf Baumwolle kein Lack gebildet wird. Verfasser ist der Ansicht, dafs die Diffusion des Farbstoffs, die bei Baumwolle substantiv färbenden Stoffen nur gering sei, in das Wasser der Cellulose zu Ende gelangt, wenn der osmotische Druck innerhalb der Faser so grofs ist, wie der aufserhalb derselben. Obwohl Dinitrocellulose von Benzidinfarben wie Cellulose gefärbt wird, nimmt der Rückstand, der beim Verdampfen einer Acetonlösung hinterbleibt, keine Benzidinfarbe an, ein Beweis dafür, dafs das Wasser den Färbeprocefs bedingt. Die grofse Rolle, die das Diffusionsvermögen der Farbstoffe beim Färben der Baumwolle besitzt, geht aus Versuchen des Verfassers hervor, wonach deren Beständigkeit diesem Diffusionsvermögen direct proportional ist. *Op.*

G. v. Georgievics. Ueber das Wesen des Färbeprocesses [1]. — Zweck vorliegender Untersuchung ist die Erforschung der Gesetzmäfsigkeiten, welche der Vertheilung eines Farbstoffs zwischen Faser und Farbbad zu Grunde liegen. Reines Seidengewebe wurde mit Indigocarmin unter Zusatz von Schwefelsäure gefärbt. Als Versuchstemperatur wurden 100° gewählt, weil so der Gleichgewichtszustand verhältnifsmäfsig rasch eintritt. Aus einer Zusammenstellung der angestellten Versuche ergiebt sich, dafs die Menge des aufgenommenen Farbstoffs bis zu einem gewissen Grade der Menge der zugesetzten Schwefelsäure proportional ist. Die Annahme, dafs der Schwefelsäure bei diesen und allen ähnlichen Färbeprocessen nur die Aufgabe zufällt, aus dem zum Färben angewandten Alkalisalz des Farbstoffs die Farbsäure frei zu machen, ist unrichtig. Der günstige Einflufs der Schwefelsäure hat in der geringeren Löslichkeit der Farbsäure in schwefelsäurehaltigem Wasser seinen Grund. Dafs ein Ueberschufs von

[1]) Monatsh. Chem. 15, 705—717.

Schwefelsäure, die doch eine stärkere Säure als die Indigodisulfosäure ist und also die eventuelle Bildung einer salzartigen Verbindung der Seidensubstanz mit der Farbstoffsäure ungünstig beeinflussen müfste, den Färbeprocefs befördert, ist ein Beweis gegen die chemische Theorie des Färbens. Der Theilungscoëfficient $\frac{C_{\text{Seide}}}{C_{\text{Wasser}}}$ fällt mit der Concentration des Farbbades, während der Ausdruck $\frac{\sqrt{C_{\text{Wasser}}}}{C_{\text{Seide}}}$ bei geringem Farbstoffgehalt annähernde Constanz zeigt. Die Seide nimmt einfache Farbstoffmoleküle auf, während dem im Farbbade enthaltenen Farbstoffe zum gröfsten Theil die doppelte Molekulargröfse zukommt. Eine chemische Verbindung zwischen Seidensubstanz und Indigodisulfosäure verlangte, dafs der Farbstoff in Faser und Flotte in dem gleichen chemischen Zustande enthalten sei. *Op.*

G. v. Georgievics. Ueber den Einflufs der Structur der Gespinnstfasern auf die Aufnahme von Farbstoffen[1]). — Verfasser färbt zum Vergleich der Aufnahmefähigkeit für Farbstoffe mit Benzopurpurin 4 B und Benzoazurin G gewöhnliche Baumwolle sowie in Kupferoxydammoniak gelöste und mit Säure wieder gefällte Cellulose, ferner mercerisirte (mit NaOH von 22° Bé. behandelte) Baumwolle und mercerisirte Cellulose. Wiewohl die Versuche keine Entscheidung geben, liefs sich doch ein festeres Haften der Farbstoffe auf dem faserigen als auf dem amorphen Material feststellen. Bei dem Färben von loser Wolle und möglichst feinem Wollstaub, sowie faserigem und gepulvertem Asbest haftet der Farbstoff auf dem faserigen Material ebenfalls fester. Auch besitzt dieses Material eine viel gröfsere Aufnahmefähigkeit für Farbstoffe, so dafs z. B. faseriger Asbest mehr Farbe wie mercerisirte, amorphe Cellulose aufzunehmen vermag. *Op.*

G. v. Georgievics. Ueber das Wesen des Färbeprocesses[2]). — Drei verschiedene Theorien suchen das Wesen des Färbeprocesses zu erklären. I. Die chemische Theorie. Dieselbe wird u. A. gestützt durch die von Knecht u. Jaquemin beobachtete Thatsache, dafs Wolle aus den — salzsauren — Lösungen von Fuchsin, Methylviolett und Chrysoidin nur die Farbbase aufnimmt und aus einer heifsen, fast farblosen Lösung von Fuchsin letzteres ebenfalls mit der Farbe seiner Salze fixirt. Verfasser erweitert

---

[1]) Mitth. Technol. Gewerbemuseums, Wien 1894; Ref.: Chem. Centr. 65, II, 821—822. — [2]) Mitth. Technol. Gewerbemuseums, Wien 1894; Ref.: Chem. Centr. 65, II, 822—824; 66, I, 402—403.

diese Beobachtungen dahin, dafs Wolle bei etwa 45° auch einen kleinen Theil der Salzsäure aufnimmt, und findet ferner, dafs indifferente Stoffe, wie Thon und Glasperlen, ebenfalls nur die Farbbasen — ohne Salzsäure — unter Rothfärbung aufnehmen. Die Salze sind also schon in Lösung dissociirt. Nach Ansicht des Verfassers besteht die rothe Farbe mit Fuchsin gefärbter Wolle aus „gefärbter Rosanilinbase", die man auch erhält, wenn man Fuchsinlösung mit etwas mehr als zur Neutralisation erforderlichen Menge Natronlauge versetzt oder indem man farblose Rosanilinbase mit Wasser behandelt oder in feuchter Atmosphäre erhitzt, wobei eine Umlagerung der farblosen Carbinolform zu der gefärbten Ammoniumbase eintritt. Beim Färben mit Fuchsin nimmt also die Wolle aus dem dissociirten Salze der gefärbten Rosanilinbase nur die Base auf. Die Carbinolform bildet sich nur in alkalischer Lösung und ist nur in ihr beständig. Nach Entfernung des Alkalis durch Waschen mit Wasser entsteht durch Umlagerung sofort die gefärbte Form. Die farblose, wässerige Lösung der Rosanilinbase ist ammoniakalisch und färbt sich die Wolle nur deswegen in ihr, weil eine Trennung von Base und Alkali dadurch stattfindet, dafs die Wolle mehr Rosanilinbase aufsaugt. Aus dem Umstande, dafs Amidoazobenzolsulfosäure nicht mit seiner rothen Eigenfarbe, sondern mit der gelben Farbe ihrer Salze aufgenommen wird, wurde gefolgert, dafs Wolle und Seide die Rolle von Basen spielen können. Verfasser weist dem gegenüber darauf hin, dafs verdünnte Lösungen von Amidoazosulfonsäure stets gelb gefärbt sind und concentrirte Lösungen Wolle dauernd roth färben können. II. Verfasser wendet sich dann gegen die *Lösungstheorie* von Witt [1]), der zur Stütze seiner Theorie anführt, dafs die mit Fuchsin etc. erhaltenen Farben nicht die Farbe des festen Salzes, sondern die der Lösung besitzen. Nach Verfassers Ansicht beruht die grüne Oberflächenfarbe nur auf der anormalen Dispersion des Lichtes; sie verschwindet, wenn man das Salz fein verreibt und es tritt dann sofort die eigentliche Farbe des Farbstoffs auf. Der Farbstoff hat sich in der Faser in sehr fein vertheiltem Zustande abgeschieden und erscheint daher roth. Die Oberflächenfarben des festen Salzes treten auch beim Färben in concentrirten Lösungen auf, eine Erscheinung, die als Bronziren bekannt ist. Ferner besteht die Fuchsinfärbung auf Wolle nicht aus salzsaurem Rosanilin, sondern entweder aus einer chemischen Verbindung von Rosanilin mit der Wollsubstanz oder

---

[1]) JB. f. 1890, S. 2896; f. 1891, S. 2821.

aus gefärbter Rosanilinbase. — Da Seidenfärbungen mit Rhodamin, Eosin oder Fluoresceïn Fluorescenz zeigen, die diesen Farbstoffen jedoch nur in Lösungen eigen ist, müssen nach Witt die Farbstoffe auch in der Faser gelöst sein. Verfasser bemerkt hierzu, dafs auch feste Körper, wie Baryumplatincyanür, Fluorescenz zeigen und dafs bei Woll- wie Seidenfärbungen bei Beschädigung des Oberflächenglanzes die Fluorescenz aufhört. Fluorescenz ist nur der Glanz des gefärbten Materials. — Wenn Witt als Stütze seiner Theorie den Umstand betrachtet, dafs nur sie das substantive Färbevermögen gewisser Farbstoffe zu erklären vermag, so sind nach dem Verfasser auch adjective Farbstoffe, wie Alizarin, in Schafwolle leicht löslich. Sie lassen sich ebenfalls zuerst auffärben und dann durch Beizen in ihre gefärbten Metalllacke verwandeln. — Wenn Witt behauptet, dafs das Ausschütteln einer wässerigen Lösung mit Alkohol ein dem Färben analoger Vorgang sei, so ist nach dem Verfasser diese Analogie nur unvollständig, da das Färben ein irreversibler, das Ausschütteln ein reversibler Procefs sei. III. Verfasser entscheidet sich für die *mechanische Theorie* des Färbens, die den Färbeprocefs als eine Art von Adsorptions- und Adhäsionsvorgang auffafst. Für sie sprechen u. A. die vom Verfasser erhaltenen Färbungen auf Asbest, Glas und Thon, das Egalisiren gewisser Farbstoffe, sowie der Einflufs der Structur des zu färbenden Materials. Das Beizen erklärt der Verfasser ebenfalls als einen mechanischen Vorgang, indem er dabei auf die Dissociation z. B. von Alaun in wässerigen Lösungen Rücksicht nimmt. Er erwähnt hierbei, dafs Schafwolle aus Alaunlösungen je nach der Concentration entweder mehr Schwefelsäure oder Thonerde aufnimmt. *Op.*

Carl Lonnes. Jodometrische Versuche und Beitrag zur Kenntnifs der Jodstärke [1]). — Wässerige Stärkelösung giebt die Blaufärbung durch Jod viel schärfer und leichter bei Gegenwart von Jodkalium als ohne diesen Zusatz. Auch die Gegenwart von Alkalicarbonaten und -dicarbonaten stört die Reaction nicht; bei Gegenwart von Ammoniumcarbonat kann noch 0,5 mg arsenige Säure durch Jodlösung titrirt werden. Durch Einwirkung von Jod auf Alkalien entsteht eine farblose Lösung, die ein niedrigeres Jodoxyd enthält, dessen Beständigkeit von der Temperatur, der Concentration und der Natur des Alkalis abhängt. Ueber die Natur der Jodstärke äufsert sich der Verfasser im Sinne von Mylius [2]), wonach die Jodstärke sicher Jodwasserstoff enthält.

---

[1]) Zeitschr. analyt. Chem. **33**, 409—436. — [2]) JB. f. 1887, S. 2263.

Die Einwände von Meineke[1]) gegen diese Anschauung werden zurückgewiesen. Wegen vieler Einzelheiten der ausführlichen Arbeit muſs auf das Original verwiesen werden. *Hz.*

Charlotte F. Roberts. Ueber die blaue Jodstärke[2]). — Die Arbeit enthält experimentelle Beweise für die Mylius'sche Auffassung, daſs Jodstärke $(C_5H_{10}O_5J)_4HJ$ ist. *Hz.*

F. W. Küster. Ueber die blaue Jodstärke und die molekulare Structur der „gelösten" Stärke[3]). — Nachdem Verfasser die Beobachtung von Mylius[4]) bestätigt, wonach aus einer Lösung von Jod in Chloroform oder einem ähnlichen Lösungsmittel überhaupt kein Jod in Stärke, feste oder gelöste, übergeht, bestimmt er die Aufnahmefähigkeit fester Stärke für Jod aus Jodjodkaliumlösung. Die Versuche wurden in der Weise angestellt, daſs gewogene Mengen Stärke mit gemessenen Mengen Jodjodkaliumlösung bekannter und verschiedener Concentration andauernd mit Hülfe der Turbine geschüttelt wurden. Das aus der Lösung verschwundene Jod wurde als von der Stärke aufgenommen in Rechnung gebracht. Wie aus einer mitgetheilten Tabelle hervorgeht, ist der Jodgehalt der entstandenen Jodstärke in hohem Grade abhängig von der Concentration des Jods in wässeriger Lösung. Das freie Jod vertheilt sich nicht einfach nach einem constant bleibenden Verhältniſs zwischen der Stärke und dem Wasser; denn während der Jodgehalt der Stärke im Verhältniſs 3:2 zurückgeht, fällt der der wässerigen Lösung im Verhältniſs von rund 50 : 1. Dividirt man die sechste Wurzel der Concentration des Jods im Wasser durch die Concentration des Jods in der Stärke, so erhält man in grober Annäherung constante Werthe. Die blaue Jodstärke ist also keine chemische Verbindung, auch kein mechanisches Gemenge von Jod und Stärke, sondern eine wohldefinirte feste Lösung von Jod in Stärke. Verfasser untersucht auch das Verhalten der gelösten Stärke und findet, daſs auch die aus sorgfältig filtrirter, klarer Stärkelösung bereitete Jodstärke ganz verschieden viel Jod enthält, je nach der Concentration des Jods in der mit der Stärke in Berührung stehenden wässerigen Lösung. Constant dagegen ist der Quotient aus der zehnten Wurzel der Concentration des Jods im Wasser durch die Concentration des Jods in der Stärke. Auch hier liegt also eine feste Lösung vor. Da es aber undenkbar ist, daſs die in Wasser gelöste Stärke ihrerseits wieder Jod löst, so ist nach Ansicht des

---

[1]) Chemikerzeit. **18**, 157. — [2]) Sill. Am. J. **47**, 422—429. — [3]) Ann. Chem. **283**, 360—379. — [4]) JB. f. 1887, S. 2263.

Verfassers die „gelöste" Stärke als eine Emulsion äufserst feiner, durch Wasseraufnahme verflüssigter Stärketröpfchen in überschüssigem Wasser aufzufassen, das seinerseits auch sehr kleine Mengen Stärke gelöst enthält. Durch diese Annahme wird auch erklärt, warum Stärkelösungen nur einen geringen osmotischen Druck besitzen und also weder Gefrierpunktserniedrigungen noch Siedepunktserhöhungen zeigen. *Op.*

F. W. Küster. Beiträge zur Molekulargewichtsbestimmung an „festen Lösungen". Gleichgewicht zwischen Wasser, Kautschuk und Aether[1]). — Um das Molekulargewicht zu bestimmen, mit dem sich Verbindungen in festen Körpern lösen, studirt Verfasser das Vertheilungsverhältnifs dieser Verbindungen zwischen zwei Lösungsmitteln, welche sich gegenseitig wenig oder nicht lösen und von denen eines fest, das andere flüssig ist. Als Beispiel benutzt Küster in dieser Abhandlung die Vertheilung von Aether zwischen Wasser und Kautschuk. Zu Wasser, in dem Aether gelöst ist, werden Kautschukstücke zugegeben und die dadurch hervorgerufene Concentrationsänderung des Aethers mit Hülfe des Beckmann'schen Gefrierapparates bestimmt. Durch einen Vorversuch wurde ermittelt, dafs 10 g Kautschuk in einer Aetheratmosphäre etwa 12 g Aether aufnehmen können, die sie an Luft in etwa vier Stunden vollkommen wieder abgeben. Die Diffusionsgeschwindigkeit des Aethers in Kautschuk ist demnach eine sehr grofse. Bezeichnet C_w die räumliche Concentration des Aethers in der wässerigen Lösung und C_k die räumliche Concentration des im Kautschuk gelösten Aethers, so deutet das starke Anwachsen der Werthe für $\frac{C_k}{C_w}$ darauf hin, dafs sich der Aether im Kautschuk bei 1,25 bis 1,6° vorherrschend mit gröfserem Molekulargewicht auflöst als in Wasser. Die Constanz des Werthes $\frac{\sqrt{C_k}}{C_w}$ rechtfertigt die Annahme, dafs sich der Aether bei — 1° im Kautschuk hauptsächlich mit dem doppelten Molekulargewicht löst. Eine zweite Versuchsreihe, in der das Vertheilungsverhältnifs bei etwa 16 bis 18° R. festgestellt wird, ergiebt vollkommen andere Werthe für den Theilungscoëfficienten. Dafs die verhältnifsmäfsige Aenderung des Ausdruckes $\frac{C_k}{C_w}$ mit der Concentration nicht so grofs ist wie in der ersten Versuchsreihe, ergiebt, dafs

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 13, 445—458.

sich bei dieser Versuchstemperatur der Aether in Kautschuk nur in untergeordneter Menge mit gröſserem Molekulargewicht als in Wasser löst. Der Gang des Theilungscoëfficienten $\frac{C_k}{C_w}$ ergiebt bei unendlicher Verdünnung den Werth 2,8, der in allen Concentrationen für die normalen Aethermoleküle constant sein muſs. Aus C_w läſst sich für jede Concentration die Gröſse C'_k, d. h. die Concentration der einfachen Aethermoleküle im Kautschuk, berechnen. C''_k — der Ueberschuſs von C_k über C'_k — ist die Concentration der Doppelmoleküle des Aethers im Kautschuk. Aus den ermittelten Werthen ergiebt sich, daſs bei der gröſsten untersuchten Verdünnung gerade nur ein Zehntel des Aethers in Gestalt von Doppelmolekülen im Kautschuk vorhanden, ein Werth, der in den concentrirteren Lösungen bis zu 0,5 steigt. Da nach den Dissociationsgesetzen die Concentration der einfachen Moleküle der Quadratwurzel aus derjenigen der Doppelmoleküle proportional ist, müſste der Ausdruck $\frac{C'_k}{\sqrt{C''_k}} = K$ sein. Und in der That zeigt dieser Werth in der angeführten Tabelle diese Constanz. *Op.*

O. Lehmann. Ueber Sedimentation und Farbstoffabsorption [1]). — Verfasser untersucht unter dem Mikroskope das Verhalten chinesischer Tusche bei Zusatz verschiedener Lösungen, die zum Theil sedimentirend wirken. Bei gleicher Beschaffenheit des Lösungsmittels verharren suspendirte Theilchen nur dann in gleichmäſsiger Vertheilung, wenn ihre Gröſse unter einer bestimmten Grenze liegt. Löst man dagegen in der Flüssigkeit so viel von einem Körper auf, daſs der Sättigungspunkt der so entstandenen Lösung in Bezug auf die festen suspendirten Theilchen überschritten wird und sich auf letzteren ein Ueberzug der gelösten Substanz bildet, so kann die Gröſse derselben durch die Anlagerung derart zunehmen, daſs weiteres Verbleiben in der Lösung unmöglich ist. Auſser der eigentlichen Sedimentation beobachtet Verfasser eine Einwirkung fremder Zusätze zu einer Suspension in der Art, daſs die Theilchen das Bestreben zeigen, sich von dem auflösenden Körper — z. B. Zucker — zu entfernen. Den Grund dieser Erscheinung bilden in erster Linie die Störungen in Folge der Dichtedifferenzen, die an dem sich lösenden Körper auftreten. *Op.*

O. Lehmann. Ueber elektrische Convection, Sedimentation und Diffusion [2]). — Verfasser beschreibt an der Hand zahlreicher

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 14, 157—160. — [2]) Daselbst, S. 301—316.

Abbildungen die Vorgänge, die man unter dem Mikroskope in der Lösung und an den Elektroden beobachtet, wenn hochgespannte Ströme gefärbte Suspensionen und Lösungen von Farbstoffen durchsetzen. Elektrische Sedimentation nennt Verfasser die Ansammlung der Farbstoffpartikelchen an der Elektrode — meist der Anode. Die elektrische Diffusion beruht auf der Diffusion der an der Elektrode ausgeschiedenen Zersetzungsproducte, bedingt durch elektrische Ladungen, welche deren Moleküle im Entstehungszustande von den Elektroden angenommen haben. Die Einzelheiten, aus denen allgemeine Schlüsse nicht gezogen werden, müssen im Original nachgesehen werden. *Op.*

O. Lehmann. Ueber künstliche Färbung von Krystallen und amorphen Körpern [1]). — Die Eigenschaften eines Krystalles sind in erster Linie durch die Beschaffenheit der Moleküle selbst bedingt und es liegt kein Grund vor, anzunehmen, dafs durch Betheiligung fremder Moleküle am Aufbau des Krystalls erhebliche Störungen eintreten müssen. Die Bildung von Mischkrystallen chemisch nicht analog zusammengesetzter Stoffe ist genau ebenso möglich, wie die Mischung chemisch nicht analog zusammengesetzter Flüssigkeiten oder Lösung fester Körper in Flüssigkeiten, nur dafs, wie in letztgenannten Fällen, bei beträchtlicher Verschiedenheit der Constitution das Mischungsverhältnifs im Allgemeinen ein beschränktes ist. Verfasser hat bereits früher Versuche über die Bildung von Mischkrystallen nicht isomorpher Stoffe angestellt und gefunden, dafs insbesondere bei der Färbung von Salmiak mit Eisenchlorid die Krystalle viel dunkler gefärbt waren als die umgebende Lösung, so dafs die Färbung unmöglich von mechanischer Einschliefsung von Mutterlauge oder in derselben suspendirter Farbstoffpartikelchen hervorgebracht sein kann. Letztere Erscheinung wiederholt sich bei den meisten Versuchen, die der Verfasser in vorliegender Abhandlung veröffentlicht, in der er die Färbungen einer Reihe von organischen Verbindungen durch eine grofse Anzahl von Farbstoffen studirt. Verfasser erklärt sich den Färbevorgang z. B. bei der Färbung von Meconsäure mit Saffranin so, dafs die gemischte Lösung — als Lösung von Saffranin betrachtet — nicht nur einen Sättigungspunkt in Bezug auf Saffraninkrystalle, sondern auch in Bezug auf Meconsäurekrystalle besitzt. Wird nun bei fortschreitender Abkühlung der Sättigungspunkt der gefärbten Lösung — als Meconsäurelösung betrachtet — überschritten, so beginnt die Ausscheidung von

[1]) Ann. Phys. 51, 47—76.

Meconsäurekrystallen; so lange aber die Lösung — als Saffraninlösung betrachtet — in Bezug auf die Krystalle noch untersättigt ist, wachsen diese ungefärbt weiter. Erst wenn mit weiter sinkender Temperatur die Flüssigkeit als Saffraninlösung in Bezug auf die Meconsäurekrystalle ihren Sättigungspunkt erreicht, beginnt die Aufnahme von Saffranin und die bereits gebildeten Krystalle umgeben sich bei fortgesetzt sinkender Temperatur mit einer immer dunkler werdenden gefärbten Rinde. Verfasser wendet sich gegen die Ansicht von van 't Hoff, der Mischkrystalle und amorphe Mischungen unter der gemeinsamen Bezeichnung „feste Lösungen" zusammenfafst und den Färbevorgang durch Diffusion erklärt. Diese Annahme ist nach Ansicht des Verfassers falsch. Die Unmöglichkeit der Diffusion ist für den Verfasser charakteristisch für den festen Zustand. So kann z. B. aus mit violetter Fettfarbe intensiv gefärbten, mikroskopisch dünnen Krystallblättchen durch längere Behandlung mit Petroläther oder Benzol der Farbstoff, obwohl er darin leicht löslich ist, nicht ausgezogen werden. — Bei der Aufnahme der fremden Substanzen findet oft eine eingreifende Structurstörung statt, die die völlige Aufblätterung des Krystalls in dünne Lamellen oder Zerfaserung in sehr feine Trichiten bewirkt. Die Farbstoffaufnahme ist im Allgemeinen nicht auf allen Flächen eine gleichmäfsige, so dafs es zur Ausbildung farbiger Sectoren kommt. Manchmal bilden sich auch geschichtete Krystalle aus alternirenden Lagen von Grundsubstanz und Farbstoffkrystallen. *Op.*

J. W. Retgers. Beiträge zur Kenntnifs des Isomorphismus [1]). — Ueber chemische Verbindungen isomorpher Körper. Der Satz: „Mischung und Bindung schliefsen sich aus", hat allgemeine Gültigkeit und gestattet in allen zweifelhaften Fällen, wo man trotz der Gleichwerthigkeit zweier Metalle über das Vorkommen echter Isomorphie im Ungewissen ist, eine Entscheidung zu treffen. So folgt aus dieser Regel, dafs Ag nicht mit K, sondern mit Na isomorph ist, da zahlreiche K-Ag-Doppelsalze existiren, während kein einziges Na-Ag-Doppelsalz sicher bekannt ist. Aus dem gleichen Grunde ist das zweiwerthige Hg der Mercurisalze weder mit Ca-, Sr-, Ba-Salzen noch mit Mg-, Zn-Salzen isomorph, da es chemische Verbindungen der Mercurisalze mit diesen Salzen giebt. Ebenso wie das zweiwerthige Hg unter den zweiwerthigen Salzen, steht der Wasserstoff unter den einwerthigen isolirt da, weil er sowohl mit Na wie mit K chemische Verbindungen, saure Salze, liefert.

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 15, 529—587.

Verfasser stellt die Salze aus der Reihe der Alkali- und Erdalkalisalze zusammen, die eine Ausnahme von dieser Regel bilden sollen, indem sie Doppelsalze und isomorphe Mischungen liefern. Es sind dies: Kaliumammoniumsulfat, Kaliumammoniumchromat, Kaliumammoniumpyrophosphat, Kaliumammoniumsesquivanadat, Thalliumammoniumphosphat, Natriumlithiumphosphat, Natriumlithiumsulfat, Silbernatriumhyposulfat, Silbernatriumhyposulfit, Silbernatriumsulfit, Silbernatriumnitrit, Calciumbaryumpropionat, Calciumstrontiumpropionat, Calciumbleipropionat, Calciumbaryumcarbonat. Verfasser weist im Einzelnen nach, dafs alle diese angeblichen Doppelsalze echte isomorphe Mischungen sind, indem er besonders auf den Barytocalcit unter Berücksichtigung der Arbeiten von Descloizeaux u. Vater eingeht. — *Die Mischungsverhältnisse bei den Vitriolen der Magnesiumreihe.* Zur Entscheidung der Frage, ob Körper, welche als echt isomorphe bekannt sind, auch chemische Verbindungen nach festen Verhältnissen zu liefern im Stande sind, stellt Verfasser gesättigte Lösungen der reinen Endglieder der Magnesiagruppe dar (Mg, Zn, Fe, Ni, Co, Cu) und mischt sie in den Volumenverhältnissen 9:1,8:2 etc. bis 1:9, so dafs er unter Hinzurechnung der beiden Endglieder 11 Mischungen erhält. Die aus jeder Lösung erhaltenen Krystalle werden analysirt und lassen sich die verschiedenen Mischungstypen auf vier zurückführen. In der isomorphen Mischung, für die die Combination Eisen-Kobaltvitriol ein Beispiel liefert, krystallisiren beide Endglieder bei gleichem Krystallwassergehalt in dem gleichen Systeme und bilden eine vollständig geschlossene Mischungsreihe. In der isodimorphen Mischung sind die beiden Endglieder gleich hydratirt, gehören jedoch verschiedenen Krystallsystemen an. Bei der Mischung von zwei verschieden hydratirten Vitriolen mufs man die Fälle unterscheiden, in denen man nur zweierlei Arten von Mischkrystallen in den Systemen der Endglieder erhält, von denen, die noch eine dritte Art liefern. Als Beispiele für den II. Typus sind $MgSO_4 + 7$ aq. — $FeSO_4 + 7$ aq. und $ZnSO_4 + 7$ aq. — $FeSO_4 + 7$ aq. gewählt; für den III. Typus sind $FeSO_4 + 7$ aq. — $CuSO_4 + 5$ aq., für den IV. Typus $ZnSO_4 + 7$ aq. — $CuSO_4 + 5$ aq. sowie $MgSO_4 + 7$ aq. — $CuSO_4 + 5$ aq. untersucht worden. Als Endresultat der ganzen Untersuchung der Mischungsverhältnisse ergiebt sich, dafs isomorphe Mischung und chemische Bindung sich gegenseitig ausschliefsen. Den Schlufs der Veröffentlichung bildet eine Erwiderung auf die Entgegnung Rinne's, auf die hier verwiesen sei. *Op.*

H. Traube. Ueber die Isomorphie von Nitraten, Chloraten,

Bromaten (Jodaten) zweiwerthiger Elemente [1]). — Retgers hat sich bei der Untersuchung der Beziehungen, die zwischen Nitraten und Chloraten, Bromaten, Jodaten bestehen, auf die Alkali- und Silbersalze beschränkt. Verfasser sucht Mischkrystalle zweiwerthiger Elemente darzustellen. Mischkrystalle wurden von salpetersaurem, chlorsaurem, bromsaurem Baryum, sowie salpetersaurem und chlorsaurem Strontium dargestellt. Neben der Chlorsäure wurde die Salpetersäure nur qualitativ festgestellt. Die Analyse der Mischkrystalle wurde in der Weise vorgenommen, dafs aus der alkoholischen Lösung der Mischkrystalle zunächst das Baryum resp. Strontium gefällt, das Filtrat mit Eisenvitriol übersättigt, stark mit Kalilauge versetzt und in der vom Eisenhydroxyd abfiltrirten Flüssigkeit Chlor resp. Brom mit Silbernitrat niedergeschlagen wurde. Aus einer Lösung gleicher Gewichtstheile $Ba(NO_3)_2$ und $Ba(ClO_3)_2$ schieden sich reguläre Krystalle von der Form des Nitrats ab, die die Zusammensetzung: 7 Mol. $Ba(NO_3)_2$ + 1 Mol. $Ba(ClO_3)_2$ bei einer Dichte von 3,343 besafsen und sich optisch anomal verhielten. Aus einer Lösung, welche auf drei $Ba(ClO_3)_2$ ein $Ba(NO_3)_2$ enthielt, schieden sich Krystalle von der Form des reinen wasserhaltigen Chlorats mit der Zusammensetzung 10 $Ba(ClO_3)_2 + H_2O$ + 1 $Ba(NO_3)_2 + H_2O$ ab. Mischkrystalle mit einem gröfseren Gehalt an Baryumnitrat konnten nicht dargestellt werden. Aus einer Lösung von 3 Thln. $Ba(NO_3)_2$ mit 1 Thl. $Ba(BrO_3)_2$ schieden sich reguläre Krystalle von der Zusammensetzung 16 $Ba(NO_3)_2$ + 1 $Ba(BrO_3)_2$ ab. Aus einer Lösung von gleichen Theilen bromsaurem und salpetersaurem Baryum konnten Krystalle von der Zusammensetzung 21 $Ba(BrO_3)_2 + H_2O + Ba(NO_3)_2 + H_2O$ erhalten werden. Ebenso stellte der Verfasser Mischkrystalle aus salpetersaurem und chlorsaurem Strontium dar, und zwar solche von der Zusammensetzung 14 $Sr(NO_3)_2 + Sr(ClO_3)_2$ und solche, die auf 6 Mol. $Sr(ClO_3)_2$ 1 Mol. $Sr(NO_3)$ enthielten. Aus der Arbeit ergiebt sich, dafs die untersuchten Verbindungen Mischkrystalle bilden können, wenn auch ihre Mischbarkeit eine begrenzte ist. *Op.*

A. E. Tutton. Ueber den Zusammenhang zwischen den krystallographischen Eigenschaften von isomorphen Salzen und dem Atomgewicht der darin enthaltenen Metalle. Eine vergleichende Untersuchung der normalen Sulfate von Kalium, Rubidium und Cäsium [2]). — Im Anschlufs an eine frühere Arbeit [3]) über die monoklinen Doppelsalze vom Typus $R_2M(SO_4)_2 . 6H_2O$ unter-

---

[1]) Zeitschr. Kryst. 23, 131—138. — [2]) Daselbst 24, 1—77; Chem. Soc. J. 65, 628—703. — [3]) JB. f. 1893, S. 113.

sucht der Verfasser in dieser umfangreichen Arbeit das Verhalten der rhombischen Reihe R_2SO_4. Die Löslichkeiten der normalen Sulfate von Kalium, Rubidium und Cäsium sind sehr verschieden; schwefelsaures Kalium ist schwer, schwefelsaures Cäsium sehr leicht löslich in Wasser. 100 ccm Wasser lösen bei gewöhnlicher Temperatur 10 g K_2SO_4, 44 g Rb_2SO_4 und 163 g Cs_2SO_4 auf. Die Löslichkeiten sind bei höheren Temperaturen gröfser, aber die mittlere Stellung des Rubidiumsalzes wird bewahrt. Im Habitus nähern sich die drei Salze einander mehr, als es bei dem Kalium resp. Rubidium und Cäsium enthaltenden Doppelsalz der Fall war. Die vorherrschenden relativen Beträge der Entwickelung der primären Flächen deuten ein Fortschreiten an von dem Kalium- durch das Rubidium- zu dem Cäsiumsalz, d. h. entsprechend der Zunahme des Atomgewichtes des im Salz enthaltenen Metalles. Die Werthe aller Winkel des Rubidiumsalzes liegen zwischen den analogen der anderen Sulfate. Die Axenverhältnisse für Rubidiumsulfat liegen zwischen denen für Kalium- und Calciumsulfat. Mit steigendem Atomgewicht nimmt das Verhältnifs $a:b$ wenig ab, während das Verhältnifs $c:b$ stark steigt. Letztere Beziehungen sind unabhängig von der Temperatur. Die Spaltungsrichtungen der drei Sulfate sind identisch. Die Dichten bei zwei Temperaturen und Molekularvolumina ergeben sich aus folgender Tabelle:

	D_4^{20}	D_4^{60}	Kub. Ausdehnungscoëfficient für 100°	Molekular-Volumina
K_2SO_4 . . .	2,6633	2,6521	0,0133	65,33
Rb_2SO_4 . .	3,6113	3,5943	0,0130	73,77
Cs_2SO_4 . .	4,2434	4,2218	0,0128	85,17

Die gröfste lineare Ausdehnung erfolgt in der Richtung der Verticalaxe c. Die topischen Axenverhältnisse lassen auf eine Zunahme der Entfernung der Krystallelemente längs jeder Axenrichtung mit dem Wachsen der Molekularvolumina schliefsen. Diese Formänderung ist am gröfsten in der Richtung der b-Axe, am kleinsten längs der a-Axe. Die Zunahme längs der Axen a und b steht fast genau im Verhältnifs zu den Längen dieser Axen, während die Zunahme längs der c-Axe viel gröfser im Verhältnifs zu ihrer Länge ist. Die Brechungsexponenten des Rubidiumsulfats liegen zwischen denen der Sulfate von Kalium und Cäsium und zwar näher denen des Kaliums. Das Brechungsvermögen wächst mit der Zunahme des Atomgewichtes des im

Salz enthaltenen Moleküls. Die Werthe sind für die drei Axen und Natriumlicht die folgenden:

	K	R	Cs
a	1,4947	1,5144	1,5662
b	1,4935	1,5131	1,5644
c	1,4973	1,5133	1,5598

Die ellipsoidale Wellenoberfläche für Strahlen, die von einem gemeinschaftlichen Punkte ausgehen, liegt für Rubidiumsulfat zwischen den Wellenoberflächen von Kaliumsulfat und Cäsiumsulfat, und zwar näher der äufseren, umhüllenden Wellenoberfläche des Kaliumsalzes. Der Betrag der Verminderung der optischen Elasticität beim Uebergang von einem Salz zu einem anderen ist nahezu gleich in den Axenrichtungen *a* und *b*. Die Veränderung der Elasticität längs der *c*-Axe wird kleiner, so dafs eine vollständige Umkehrung der Doppelbrechung, von positiv in dem Kaliumsalz zu negativ in dem Cäsiumsalz, hervorgebracht wird. Eine regelmäfsige Abnahme des Brechungsvermögens, einer Zunahme der optischen Elasticität entsprechend, ist bei Temperatursteigerungen zu beobachten, und zwar die gröfste für Strahlen längs der Verticalaxe *c*. Die Molekularrefractionen für die rothe Wasserstofflinie *C* ergeben sich aus folgender Tabelle:

	a	*b*	*c*
K_2SO_4 . .	18,99	18,96	19,08
Rb_2SO_4 . .	22,16	22,12	22,13
Cs_2SO_4 . .	27,71	27,36	27,45

Durch vorliegende Untersuchung ist bewiesen, dafs die krystallographischen Eigenschaften der drei Sulfate ein regelmäfsiges Fortschreiten zeigen, demjenigen des Atomgewichtes der in ihnen enthaltenen Metalle entsprechend. In jeder Eigenschaft, ob morphologische oder physikalische, steht das Rubidiumsalz zwischen den Kalium- und Cäsiumsalzen. Die Ersetzung des Rubidiums durch Cäsium wird gewöhnlich von einer gröfseren Modificirung der krystallographischen Eigenschaften begleitet, als wenn Kalium durch Rubidium ersetzt wird. Der Verfasser fafst die gewonnenen Resultate in dem Satze zusammen: „Die gesammten krystallographischen Eigenschaften der streng isomorphen, rhombischen Normalsulfate von Kalium, Rubidium und Cäsium sind Functionen des Atomgewichtes des in ihnen enthaltenen Metalles.“ *Op.*

G. Ciamician. Ueber den Einflufs der chemischen Constitution anorganischer Stoffe auf ihre Fähigkeit, feste Lösungen zu bilden [1]). — Die anomalen Gefrierpunktserniedrigungen haben

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 13, 1—13.

in der von van't Hoff aufgestellten Theorie der festen Lösungen eine befriedigende Erklärung gefunden, nach der beim Erstarrungspunkt nicht das reine Lösungsmittel, sondern ein isomorphes Gemenge auskrystallisirt. Um den Grad chemischer Aehnlichkeit festzustellen, der erforderlich ist, diese Erscheinung herbeizuführen, haben auf Veranlassung des Verfassers Ferratini und Garelli nachfolgendes Versuchsmaterial geliefert. In Benzol geben zu geringe Gefrierpunktserniedrigungen: Thiophen, Pyrrol, Pyridin, Pyrrolin und Piperidin; in Naphtalin: Indol, Inden, Chinolin, Isochinolin und Tetrahydrochinolin; in Phenanthren: Carbazol, Anthracen, Acridin und Hydrocarbazol; in Diphenyl: Dipyridyl und Tetrahydrodiphenyl. In Benzol liefern Indol, Inden und Chinolin normale Werthe; das Gleiche gilt für Carbazol, Anthracen und Acridin, welche auch in Naphtalinlösung normale Gefrierpunktserniedrigungen erzeugen; die Ausscheidung fester Lösung erfolgt für diese Substanzen erst in Phenanthren, und zwar geben die beiden ersteren eine Gefrierpunktserhöhung. Ebenso ist Dipyridyl normal in Benzol- und Naphtalinlösung und tritt die abnorme Depression nur in Diphenyllösung auf. Aus dieser Zusammenstellung geht hervor, dafs der additionell aufgenommene Wasserstoff, soweit dadurch die cyklische Structur der ursprünglichen Verbindung nicht aufgehoben wird, sowie der chemische Charakter einer Verbindung ohne Einflufs sind. Verfasser stellt den Satz auf, dafs: organische, cyklisch gleichartig gebaute Grundverbindungen ohne substituirende Radicale oder Seitenketten, ohne Unterschied, ob sie additionelle Wasserstoffe enthalten oder nicht, wenn sie im geschmolzenen Zustande vermischt zum Erstarren gebracht werden, feste Lösungen ausscheiden. Auf die Gröfse der abnormen Erniedrigungen ist ferner der Schmelzpunktsunterschied zwischen Lösungsmittel und gelöster Substanz, sowie die Krystallform von Einflufs. Wie Negri auf Veranlassung des Verfassers feststellte, besitzen Anthracen und Phenanthren, die beide monoklin krystallisiren, nahezu gleiche Constanten; das Gleiche gilt von Naphtalin, α-Naphtol und β-Naphtol. *Op.*

F. Garelli und C. Montanari. Kryoskopisches Verhalten von Substanzen mit einer dem Lösungsmittel gleichen Constitution [1]). — In einer früheren Untersuchung hatte Garelli [2]) gefunden, dafs die Entstehung fester Lösungen besonders durch die Beziehung zwischen der Constitution des gelösten Körpers und der des Lösungsmittels bedingt ist. Er zeigt an einer grofsen

[1]) Gazz. chim. ital. 24, II, 229. — [2]) JB. f. 1893, S. 90.

Reihe von Beispielen in Gemeinschaft mit Montanari, dafs das anormale kryoskopische Verhalten, das man bei Substanzen mit ringförmiger Bindung, die feste Lösungen bilden können, beobachtet, auch bei ihren entsprechenden Derivaten erhalten bleibt. *Op.*

E. Paternò und C. Montemartini. Das p-Xylol als Lösungsmittel bei kryoskopischen Untersuchungen [1]. — p-Xylol hat den Schmelzp. 16° und die Schmelzwärme 39,3°, woraus sich als theoretischer Werth der Molekularerniedrigung 42,5 ergiebt. Der Mittelwerth der Versuche mit Benzol, Naphtalin, Diphenyl, Oxalsäureäthylester, Thiophen, Anilin und Tribenzylamin ergiebt die Molekularerniedrigung 43,34. Abnorm verhalten sich in p-Xylol dieselben Stoffe, die sich auch in Benzol abnorm verhalten. Die Molekularerniedrigung der Alkohole ist zu klein und nimmt mit steigender Concentration ab. Die Depression des Phenols in concentrirteren Lösungen ist zu klein, die des Thymols ist dem theoretischen Werth näher, während Salicylsäuremethylester nahezu die normale Molekularerniedrigung zeigt. Auch die Säuren, Essigsäure, Stearinsäure und Benzoësäure, geben eine zu kleine, bei steigender Concentration sinkende Molekulardepression. Die Alkaloide verhalten sich normal. Pyrrol und Thiophen, die in Benzol sich abnorm verhalten, geben in p-Xylol die normalen Molekulardepressionen. *Bdl.*

Felice Garelli. Ueber den Gefrierpunkt isomorpher Mischungen [2]. — Isomorphe Mischungen zeigen nach Küster Schmelzpunkte, die zwischen denen der Componenten liegen. Andererseits erfordert das allgemeine Gesetz, dafs der Schmelzpunkt eines Stoffes durch die Gegenwart eines anderen erniedrigt wird. Die Erniedrigung kann nach der von van 't Hoff aufgestellten Theorie der festen Lösungen kleiner sein als die theoretische, wenn der gelöste Körper zugleich mit dem Lösungsmittel erstarrt. Der Verfasser prüfte das Verhalten von isomorphen Mischungen bezüglich der Abhängigkeit vom Schmelzpunkt und Zusammensetzung. Untersucht wurden 25 Mischungen von Anthracen und Phenanthren, 24 Mischungen von Carbazol und Phenanthren und 20 Mischungen von Carbazol und Phenanthren. Immer liegen die Schmelzpunkte der Mischungen höher als die Schmelzpunkte der tiefer schmelzenden Componente. Es folgen aber die Schmelzpunkte der Mischungen nicht der Küster'schen Regel. Sie liegen bei den Mischungen der beiden ersten Paare

---

[1]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 3, II, 175—184; Gazz. chim. ital. 24, II, 197—208. — [2]) Gazz. chim. ital. 24, II, 263—274.

höher, als der Mischungsregel entspricht, bei Mischungen aus Carbazol und Anthracen tiefer. Betrachtet man nur die Schmelzpunktserniedrigung der höher schmelzenden Componente, so scheint sie in einigen Fällen der Theorie zu entsprechen, d. h. sie ist so grofs, wie wenn das Lösungsmittel für sich allein krystallisiren würde, ohne dafs sich feste Lösungen bilden. Immer zeigte sich, dafs die isomorphen Mischungen nicht homogen erstarren, sondern dafs die höher schmelzende Componente in den zuerst erstarrenden Antheilen vorherrscht. Das wurde nicht durch Analyse festgestellt, sondern durch den Gang des Thermometers beim Erstarren. Die Beobachtungen scheinen dem Verfasser weder mit der Regel von Küster noch mit der Theorie der festen Lösungen im Einklang zu stehen. *Bdl.*

H. Le Chatelier. Ueber die Schmelzpunkte isomorpher Salzgemische [1]). — Es wurden die Schmelzpunkte von Gemischen solcher Salze bestimmt, „deren Isomorphie dem Verfasser von Wyrouboff angegeben wurde oder auf Grund chemischer Analogie wahrscheinlich war".

$K_2CO_3 + Na_2CO_3$		$Na_2SO_4 + K_2SO_4$		$K_2CrO_4 + K_2SO_4$		$Na_2SO_4 + Na_2CO_3$	
Zus.	Schmelzp.	Zus.	Schmelzp.	Zus.	Schmelzp.	Zus.	Schmelzp.
0	860	0	860	0	940	0	800
0,20	770	0,11	830	0,15	950	0,33	810
0,38	715	0,14	825	0,33	960	0,50	800
0,55	690	0,20	815	0,50	985	0,67	790
0,65	700	0,33	830	0,66	1000	0,78	795
0,79	740	0,50	855	1	1045	1	820
1	820	0,75	940	—	—	—	—
—	—	1	1045	—	—	—	—

$K_2CO_3 + K_2SO_4$		NaCl + KCl		KCl + KJ	
Zus.	Schmelzp.	Zus.	Schmelzp.	Zus.	Schmelzp.
0	860	0	780	0	640
0,33	880	0,42	660	0,17	610
0,40	900	0,45	650	0,33	590
0,50	920	0,50	640	0,50	580
0,67	960	0,74	690	0,67	630
0,75	980	1	740	0,80	680
1	1045	—	—	1	740

[1]) Compt. rend. **118**, 350—352.

Die die Zusammensetzung ausdrückende Zahl ist das Verhältniſs der Molekülzahl des zweiten Salzes zur Gesammtzahl der Moleküle. Für die Kalibrirung des Thermoelementes, welches zur Temperaturmessung diente, wurde der Schmelzpunkt des Goldes zu 1045° angenommen. *Bdl.*

H. Le Chatelier. Ueber die Schmelzpunkte von isomorphen Gemischen gewisser Doppelcarbonate [1]). — Es wurden Mischungen aus den optisch einaxigen Doppelcarbonaten, $Na_2Ca(CO_3)_2$, $K_2Ca(CO_3)_2$, und den analogen Verbindungen des Strontiums und Baryums untersucht. Lithiumcarbonat giebt kein Doppelsalz mit den Erdalkalicarbonaten, wohl aber mit den Alkalicarbonaten. Von den durch Curven wiedergegebenen Resultaten der Schmelzpunktsbestimmungen seien folgende mitgetheilt:

$Na_2Ca(CO_3)_2$ 790 — $K_2Ca(CO_3)_2$ 750 — $1\,Na_2Ca(CO_3)_2 + 1\,K_2Ca(CO_3)_2$ 760

$Na_2Sr(CO_3)_2$ 750 — $1\,Na_2Ca(CO_3)_2 + 1\,Na_2Sr(CO_3)_2$ 720 — $Na_2Ba(CO_3)_2$ 740

$K_2Ba(CO_3)_2$ 800 — $1\,Na_2Ba(CO_3)_2 + 1\,K_2Ba(CO_3)_2$ 780

$1\,Na_2Ca(CO_3)_2 + 1\,Na_2Ba(CO_3)_2$ 600 — $1\,K_2Ca(CO_3)_2 + 1\,K_2Ba(CO_3)_2$ 755

$1\,Na_2Sr(CO_3)_2 + 1\,Na_2Ba(CO_3)_2$ 720 — $1\,Na_2Ca(CO_3)_2 + 1\,K_2Ba(CO_3)_2$ 690

Von den in dieser und der vorangehenden Arbeit untersuchten Mischungen giebt nur das Paar $NaCl + KCl$ und vielleicht auch $KCl + KJ$ einen Schnittpunkt in der Schmelzpunktscurve, während diese bei den eigentlichen isomorphen Mischungen continuirlich verläuft. Homogene Erstarrung der Mischung kann nur an den Stellen eintreten, wo die Curve ein Minimum hat oder wo die Bildungswärme der isomorphen Mischung Null ist. In diesem Falle muſs die Schmelzpunktscurve mit der Geraden zusammenfallen, die die Schmelzpunkte der Componenten verbindet. Das scheint bei den Mischungen aus Kaliumsulfat und Kaliumchromat der Fall zu sein. In den übrigen Fällen sinkt beim Erstarren die Temperatur und erreicht bei der Erstarrung des letzten Restes der Schmelze die Temperatur der eutektischen Mischung. Es hat die Schmelze eine andere Zusammensetzung als die Krystalle und nähert sich, je weiter der Krystallisationsproceſs vorschreitet, der Zusammensetzung der eutektischen Mischung. *Bdl.*

H. Le Chatelier. Ueber das allgemeine Gesetz der Löslichkeit normaler Körper [2]). — Es wird die vom Verfasser schon

---

[1]) Compt. rend. **118**, 415—418. — [2]) Daselbst, S. 638—641.

früher entwickelte Gleichung der Löslichkeitscurve auf einem anderen Wege abgeleitet. Ist s die Löslichkeit, d. h. die Anzahl Moleküle des gelösten Stoffes in einem Molekül des Lösungsmittels, L die molekulare Lösungswärme, t die Temperatur, so ergiebt sich sowohl für sehr verdünnte, wie für sehr concentrirte Lösungen die Formel:

$$0{,}002 \frac{ds}{s} + \frac{L\,dt}{t^2} = 0.$$

Diese Formel gilt nur für solche Lösungen, die dem Raoult'schen Gesetz der Dampfdruckerniedrigung entsprechen. Da eine für den gelösten Stoff concentrirte Lösung für das Lösungsmittel verdünnt ist und man die Rollen von Lösungsmittel und gelöstem Stoff beliebig vertauschen kann, so gilt die Formel für sehr verdünnte und sehr concentrirte Lösungen genau, für die Lösungen mittlerer Concentration angenähert. Nimmt man an, daſs die Lösungswärme von der Concentration und Temperatur unabhängig ist, also mit der Schmelzwärme zusammenfällt und mithin für die Lösungen in beliebigen Lösungsmitteln gleich groſs ist, so kann man die Gleichung integriren und erhält:

$$0{,}002\, l s - \frac{L}{t} + \frac{L}{t_0} = 0,$$

wo t_0 der Schmelzpunkt des gelösten Stoffes ist. Diese Formel würde, wenn die Voraussetzung richtig wäre, die Löslichkeitscurve eines Stoffes in jedem beliebigen Lösungsmittel ausdrücken. *Bdl.*

H. Le Chatelier. Ueber die gegenseitige Löslichkeit der Salze [1]). — Es wurden die Schmelzpunktserniedrigungen von Chlornatrium durch Zusätze von $Na_4P_2O_7$ und $BaCl_2$, von Lithiumsulfat durch Zusätze von $CaSO_4$, Li_2CO_3 und Na_2SO_4 gemessen. In allen Fällen ist das gelöste Salz dem Lösungsmittel weder isomorph, noch bildet es mit ihm Doppelsalze. Es lassen sich die Schmelzpunkte t der Mischungen aus der Schmelzwärme der Lösungsmittel L, ihrem Schmelzpunkt t_0 und der molekularen Concentration s nach der wie oben entwickelten Formel:

$$0{,}002\, l s + \frac{L}{t} = \frac{L}{t_0}$$

berechnen. Nimmt man als molekulare Schmelzwärme des Chlornatriums 12,6 cal., des Lithiumsulfats (für $\frac{1}{2}Li_2SO_4$) 3,84 cal. an, so erhält man für die Schmelzpunkte der Mischungen Werthe, die den gefundenen nahe sind. (Zu bemerken ist, daſs der Ver-

[1]) Compt. rend. **118**, 709—713.

fasser die Formeln schreibt: NaCl, $NaCO_3$, Na_2PO_7, BaCl, $LiSO_4$, $LiCO_3$, $NaSO_4$, also wohl auch die molekularen Concentrationen nach diesen Formeln berechnet.) *Bdl.*

H. Le Chatelier. Ueber die Schmelzpunkte von Salzmischungen [1]. — Es wird die Schmelzpunktscurve von Salzgemischen untersucht, die mit einander Doppelsalze geben. Experimentell geprüft wurden die Paare $K_2CO_3 + Li_2CO_3$ und $Na_2B_2O_4 + Na_4P_2O_7$. Die Curve setzt sich aus zwei Arten zusammen, die von den Schmelzpunkten der reinen Componenten geradlinig absteigen. Zwischen ihren Endpunkten befindet sich der Curventheil, der der Ausscheidung des Doppelsalzes entspricht. Er hat sein Maximum in der Mitte; ob dieser Curventheil aus zwei sich im Maximum schneidenden Curven oder aus einer continuirlichen Curve besteht, ist noch ungewifs. Es bedeutet *s* die molekulare Concentration an Lithiumcarbonat im ersten, an Natriumpyrophosphat im zweiten Beispiel.

Kaliumcarbonat und Lithiumcarbonat:

Bodenkörper K_2CO_3		Bodenkörper Doppelsalz		Bodenkörper Si_2CO_3	
s	*t*	*s*	*t*	*s*	*t*
0,0	860°	0,33	492	0,62	492
0,09	777	0,395	500	0,666	525
0,165	726	0,442	505	0,77	600
0,20	682	0,50	515	0,835	638
0,31	590	0,545	505	0,91	673
0,395	515	0,62	492	1,0	710

Natriumborat und Natriumpyrophosphat:

Bodenkörper $Na_2B_2O_4$		Bodenkörper Doppelsalz		Bodenkörper $Na_4P_2O_7$	
s	*t*	*s*	*t*	*s*	*t*
0,0	940	0,23	932	0,715	850
0,07	988	0,33	952	0,895	925
0,09	910	0,375	960	1,0	970
—	—	0,41	960	—	—
—	—	0,44	950	—	—
—	—	0,50	930	—	—
—	—	0,715	850	—	—

[1]) Compt. rend. **118**, 800—804.

In dem ersten Paar konnte die Verlängerung der Schmelzpunktscurve der Doppelsalze in das labile Gebiet ein Stück verfolgt werden, d. h. in das Gebiet, in welchem die Schmelzpunkte für das Doppelsalz tiefer liegen als bei gleicher Zusammensetzung der angewandten Mischung die Punkte, bei denen sich reines Kaliumcarbonat ausscheidet. *Bdl.*

F. W. Küster. Der Schmelzpunkt von Gemischen isomorpher Salze [1]). — Die von Le Chatelier [2]) untersuchten Salzpaare sind, mit Ausnahme des Paares K_2CrO_4–K_2SO_4, trotz weitgehender Analogien in der chemischen Zusammensetzung und absoluten Uebereinstimmung in ihren optischen wie sonstigen physikalischen Eigenschaften, nicht isomorph. Die von Le Chatelier benutzte Untersuchungsmethode ist äufserst primitiv und ungenau, indem nach dem Verflüssigen der Bestandtheile der Schmelze in einem kleinen Platintiegel die Temperatur mit Hülfe eines Thermoelementes gemessen wurde, bei welcher während des Abkühlens die ersten Krystalle auftraten. Das von Le Chatelier gesuchte Gesetz über den Schmelzpunkt isomorpher Mischungen ist vom Verfasser [3]) bereits lange gefunden und veröffentlicht. *Op.*

W. Muthmann und O. Kuntze. Ueber die Löslichkeit der Mischkrystalle einiger isomorpher Salzpaare [4]). — Aus den Untersuchungen von Roozeboom folgt, dafs die Zusammensetzung einer gesättigten Lösung, welche aufser dem Lösungsmittel noch zwei Substanzen enthält, so lange constant sein mufs, als zwei Arten von Mischkrystallen entstehen. Es ist dann die Zusammensetzung der Lösung von den Mengen der beiden Arten von Mischkrystallen unabhängig. Sie ändert sich aber stetig mit der Zusammensetzung der Krystalle, so lange nur eine Art der letzteren entsteht, die beiden Körper also mischfähig sind. Eingehende experimentelle Untersuchungen über diese Verhältnisse liegen nur wenig vor. Die Verfasser untersuchten drei Salzpaare: 1. In der Kälte gesättigte Lösungen von Monokaliumphosphat und Monokaliumarseniat wurden in verschiedenen Verhältnissen gemischt, die sich um je 10 Proc. von einander unterschieden. In den Mischlösungen wurden Gemische der festen Salze in der Siedehitze gelöst. In der durch Abkühlung auf etwa 7° entstandenen übersättigten Flüssigkeit wurde die Krystallisation durch Einbringen kleiner Krystalle hervorgerufen. Durch heftiges Umschütteln wurde

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 15, 86—89. — [2]) Vorstehende Referate. — [3]) JB. f. 1890, S. 223; f. 1891, S. 33; f. 1893, S. 92. — [4]) Zeitschr. Kryst. 23, 368—378.

erreicht, dafs die Krystalle sich als feines Pulver ausschieden. Lösung wie Krystallpulver wurden analysirt. Aus den gewonnenen Resultaten, die in zwei Tabellen niedergelegt sind, geht hervor, dafs, wenn man eine beide Körper enthaltende Lösung eindampft und dann durch Abkühlung auf 7° Krystalle erzeugt, die mit gröfserem Phosphatgehalt an Arseniat, die mit gröfserem Arsengehalt dagegen sich an Phosphat anreichern werden, da bei der Krystallabscheidung die Zusammensetzung der Lösung sich immer nach demjenigen Punkte hinbewegt, der dem Maximum des osmotischen Druckes entspricht. Krystallisirt man ein Gemisch der Salze wiederholt um, indem man eine heifs gesättigte Lösung des Salzgemisches herstellt, diese abkühlt, die gewonnenen Krystalle in derselben Weise behandelt und so fortfährt, so kommt man schliefslich zum reinen Kaliumphosphat. Einheitliche, zu goniometrischen und optischen Untersuchungen geeignete Mischkrystalle können nicht in der Weise hergestellt werden, dafs man eine kalt gesättigte Lösung des Salzgemisches langsam bei gewöhnlicher Temperatur eindunsten läfst, da in diesem Falle nur Schichtkrystalle entstehen, die im Inneren an Phosphat, in den äufseren Schichten an Arseniat reicher sind. 2. Aus der Untersuchung des Salzpaares Kaliumperchlorat und Kaliumpermanganat ergiebt sich, dafs grofsen Differenzen in der Zusammensetzung der Lösung nur kleine Unterschiede in der Zusammensetzung der Krystalle entsprechen, welche letzteren sehr viel Perchlorat enthalten. So sind z. B. mit einer 65 Mol.-Proc. $KClO_4$ enthaltenden Lösung Mischkrystalle mit ca. 97 Mol.-Proc. $KClO_4$ im Gleichgewicht; verringert sich der Gehalt der Lösung auf 45 Proc. $KClO_4$, also um ein Drittel, so vermindert sich der Gehalt in den Krystallen um nur 3 Proc. Hat der Gehalt der Lösung an Permanganat etwa 88 Proc. erreicht, so besitzt die Lösung das Maximum des osmotischen Druckes; jetzt ist die Zusammensetzung der Lösung gleich der der Mischkrystalle geworden. In der grofsen Aehnlichkeit der Form ihrer Krystallbausteine liegt nach Ansicht des Verfassers der Grund dafür, dafs trotz ihrer sehr verschiedenen Löslichkeit die beiden Salze in allen Verhältnissen zu Mischkrystallen zusammentreten können. 3. Die Untersuchung des Salzpaares Kaliumpermanganat, Rubidiumpermanganat giebt das Resultat, dafs diese Salze nur in sehr beschränkten Verhältnissen Mischkrystalle liefern, indem Rubidiumpermanganat nicht mehr als höchstens 8 Proc. Kaliumsalz, Kaliumpermanganat sogar nur etwa 1 Proc. Rubidiumsalz aufnehmen kann. Aus einer Lösung, die auf 82 Mol.-Proc. $KMnO_4$ 18 Mol.-Proc. $RbMnO_4$ enthält,

scheiden sich Mischkrystalle der gleichen Zusammensetzung aus. Zum Schlufs machen die Verfasser noch darauf aufmerksam, dafs mit grofser Wahrscheinlichkeit Körper mit gröfserem Aequivalentvolumen eine verhältnifsmäfsig grofse Menge von der anderen Substanz, deren Krystallbausteine einen kleineren Raum einnehmen, in isomorpher Mischung aufnehmen können und umgekehrt. *Op.*

A. Fock. Zur Kenntnifs der Löslichkeit von Mischkrystallen [1]). — Verfasser hat die Salzpaare: $2 KCl CuCl_2 2 H_2O$ | $2 NH_4Cl CuCl_2 2 H_2O$ und K_2SO_4 | $(NH_4)_2SO_4$ in Bezug auf die Bildung von Mischkrystallen beim Verdunsten der Lösung untersucht. In der Reihe $2 KCl . CuCl_2 2 H_2O$ | $2 NH_4Cl . CuCl_2 2 H_2O$ tritt in den Krystallen keine continuirliche Mischbarkeit ein. Bei 27,77 Proc. ($2 KCl CuCl_2 2 H_2O$) tritt ein Sprung ein, die nächsten Grenzkrystalle enthalten 54,87 Proc. des Salzes, innerhalb dieser Grenzen bleibt dann die Concentration der Lösung in Bezug auf das Ammoniumsalz constant. Bei dem zweiten Salzpaar war die Concentration des $(NH_4)_2SO_4$ im Krystall und in der Lösung ungefähr gleich. Unter Anwendung des Vertheilungssatzes von Nernst glaubt Verfasser schliefsen zu dürfen, dafs das Molekulargewicht des Ammoniumsulfats in Lösung und im Mischkrystall ein gleiches ist. Verfasser hebt gegen diesen Schlufs allerdings selbst hervor, dafs man alsdann für den Mischkrystall ebenso wie für die Lösung eine starke Dissociation des Salzes in seine Ionen annehmen müfste. *Mr.*

R. Haas. Der specifische Leitungswiderstand und der Temperaturcoëfficient der Kupfer-Zinklegirungen [2]). — Da die physikalischen Eigenschaften einer Legirung in einer gesetzmäfsigen Abhängigkeit vom Procentgehalt stehen müssen, lassen sie auf die Constitution der Legirung zurückschliefsen, indem z. B. die Curven, welche jene Abhängigkeiten graphisch darstellen, an Stellen, wo die Bestandtheile im Verhältnifs der chemischen Aequivalentgewichte vorhanden sind, besondere Punkte (Maxima etc.) aufweisen, wenn die Legirung eine chemische Verbindung ist. Verfasser bestimmt mittelst der Wheatstone-Kirchhoff'schen Brücke den specifischen Leitungswiderstand und den Temperaturcoëfficienten von Kupfer-Zinkdrähten verschiedener Zusammensetzung — bis zu 47 Proc. Zn —, die mit grofser Sorgfalt und gleichmäfsig hergestellt waren. Der specifische Widerstand des reinen Kupfers wurde zu 0,0158 bis 0,0159 Ohm, der des Zinks

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 12, 657—662. — [2]) Ann. Phys. 52, 673—690.

zu 0,056 Ohm gefunden. Die gewonnenen Resultate sind graphisch dargestellt. Der specifische Widerstand steigt bis zu 5 Proc. Zink rasch, dann etwas langsamer, bis bei 34 Proc. etwa ein Maximum erreicht ist; dann fällt er so stark, dafs bei 47 Proc. die Legirung den gleichen Widerstand zeigte, wie bei 2 Proc. Die graphische Darstellung des Temperaturcoëfficienten, der für reines Kupfer den hohen Werth von 0,00432 erreicht, zeigt, dafs diese Gröfse im Anfange ungemein rasch sinkt; bei etwa 5 Proc. beginnt die Curve immer allmählicher abzufallen und wird von 17 bis 34 Proc. nahezu horizontal, um von da bis 47 Proc. wieder steil zu steigen. Bei diesem Procentgehalt hat der Temperaturcoëfficient denselben Werth, den er bei 2 Proc. hatte. Daraus, dafs das Maximum des specifischen Widerstandes und das Minimum des Temperaturcoëfficienten in der Nähe von 34 Proc. Zn liegt, ein Procentgehalt, der der Verbindung Cu_2Zn entsprechen würde, schliefst der Verfasser, dafs Cu und Zn in der Schmelzhitze eine feste Verbindung zu Cu_2Zn eingehen. *Op.*

A. P. Laurie. Die elektromotorische Kraft von Legirungen in einer Volta'schen Zelle [1]). — In Fortsetzung früherer Untersuchungen [2]) prüfte der Verfasser die elektromotorische Kraft von Legirungen zweier Metalle gegen das eine von beiden in Lösungen von Salzen. Wenn die beiden Metalle in der Legirung unverbunden neben einander liegen, so mufs die kleinste Menge des unedleren Metalls, die dem edleren beigemengt ist, das Potential ebenso grofs machen, wie wenn das ganze Stück nur aus dem unedleren Metall bestände. Ein solches Verhalten zeigen in der That die Legirungen Wismuth-Zinn, Wismuth-Blei, Wismuth-Zink, Wismuth-Gold, Wismuth-Silber, Gold-Silber, Cadmium-Zink, Antimon-Zinn. In anderen Fällen ändert sich das Potential der Legirung continuirlich mit steigendem Zusatz des einen Metalls. Das trifft zu bei Antimon-Blei, Blei-Gold, Blei-Silber, Cadmium-Blei, Gold-Zinn. Im letzteren Fall steigt die elektromotorische Kraft bei steigendem Zinnzusatz continuirlich und allmählich, bis der Zinngehalt 36 Proc. beträgt, um dann plötzlich stark zu steigen. Es findet nach der Annahme des Verfassers die plötzliche Steigerung statt, wenn alles Zinn unter Bildung der Verbindung AuSn verbraucht ist. Uebrigens steigt nach Ueberschreitung dieses Punktes die elektromotorische Kraft nicht plötzlich auf die des reinen Zinns gegen Gold, sondern sie erreicht sie noch nicht bei 50 Proc. Zinn. Amalgamirt man die

---

[1]) Chem. Soc. J. 65, 1031—1039. — [2]) JB. f. 1889, S. 277.

Zinngoldlegirung, so wird durch das Quecksilber die Zinngoldverbindung zerstört, was daraus hervorgeht, dafs die elektromotorische Kraft in der ganzen Reihe der Legirungen continuirlich, nicht sprungweise, steigt. Analog verhält sich Zink gegen die Legirung von 35 Proc. Zinn mit 65 Proc. Kupfer, die sich wie eine Verbindung verhält. Es steigt auf Zusatz von nur wenig Zink die elektromotorische Kraft auf die des reinen Zinns und ist weit tiefer als die des freien Zinks. Es verdrängt also das Zink das Zinn aus seiner Verbindung mit Kupfer. Die Ergebnisse bestätigen im Allgemeinen die Folgerungen, die Matthiefsen aus der Untersuchung der Leitfähigkeit von Legirungen gezogen hat. *Bdl.*

B. Wiesengrund. Ueber die Vorgänge bei Umschmelzungen von Blei-Zinnlegirungen [1]). — Rudberg [2]) hat beobachtet, dafs das Thermometer bei Abkühlung von geschmolzenen, überhitzten Blei-Zinnlegirungen auf zwei verschiedenen Punkten stehen blieb; auf einem, der nach Rudberg stets derselbe war, dem Schmelzpunkt der chemischen Legirung, und auf einem anderen, der sich mit dem Mischungsverhältnifs der beiden Metalle änderte, dem Erstarrungspunkte. Rudberg fafste die ganze Schmelze als eine Auflösung des überschüssigen Metalles in der chemischen Legirung $PbSn_3$ auf. Zunächst kann Verfasser die Angaben von Pillichody [3]) bestätigen, dafs die gefundenen specifischen Gewichte bei sämmtlichen Legirungen kleiner als die berechneten sind und findet ferner, dafs die Differenz zwischen berechnetem mittlerem und wahrem chemischem specifischem Gewicht am gröfsten ist bei der chemischen Legirung $PbSn_3$, und um so kleiner wird, je weiter sich die Legirungen nach einer von beiden Seiten von der chemischen Legirung in ihrer Zusammensetzung entfernen. Die Hauptversuche erstrecken sich auf die Bestimmung etwaiger Veränderungen der Lage der Schmelzpunkte bei mehrfachen Umschmelzungen. Das Ergebnifs ist, dafs bei sämmtlichen Blei-Zinnlegirungen, mit Ausnahme der chemischen Legirung von der Zusammensetzung $PbSn_3$, bei häufigem Umschmelzen, wenn die Legirungen sich selbst überlassen bleiben, eine mechanische Umlagerung eintritt, welche eine geringe Erhöhung des Schmelzpunktes und eine Annäherung des Erstarrungspunktes an den Erstarrungspunkt der chemischen Legirung zur Folge hat. Zum Schlufs macht Verfasser den Versuch, die

[1]) Ann. Phys. 52, 777—792. — [2]) Pogg. Ann. 18, 240. — [3]) Dingl. pol. J. 1861, S. 231.

beobachteten Erscheinungen auf Grund der Analogie zwischen den Legirungen und Salzlösungen zu erklären, indem er Zinn als Lösungsmittel, Blei als gelösten Bestandtheil betrachtet, eine Annahme, bei der maſsgebend war, daſs der Schmelzpunkt des Zinns wesentlich niedriger liegt als der des Bleies und Zinn auſserdem wesentlich gröſsere specifische Wärme und Schmelzwärme besitzt als Blei. *Op.*

C. R. Alder Wright. Die Zusammensetzung und Constitution gewisser Legirungen[1]. — In vorliegender Arbeit, in der der Verfasser die Resultate seiner früheren Veröffentlichungen[2] zusammenfaſst, werden die Legirungen nach dem Vorschlage von Stokes[3] in „reale“ und „ideale“ eingetheilt, d. h. in solche, die sich in flüssigem Zustande in allen, und solche, die sich nicht in allen Verhältnissen mischen. Es wurden folgende neun Metalle untersucht: Pb, Bi, Zn, Al, Sn, Ag, Cu, Cd, Sb.

Anzahl der Bestandtheile in der Legirung	Legirungen		Summe
	in denen die Metalle in jedem Verhältniſs mischbar sind	in denen die Metalle nur innerhalb gewisser Grenzen mischbar sind	
2	31	5	36
3	55	29	84
4	55	71	126
5	31	95	126
6	9	75	84
7	1	35	36
8	0	9	9
9	0	1	—
	182	320	501

Von den Legirungen aus zwei Metallen liefern reale Legirungen:

Al Sb	Sb Bi	Bi Cd	Cd Cu	Cu Pb
Al Cu	Sb Cd	Bi Cu	Cd Pb	Cu Ag
Al Ag	Sb Cu	Bi Pb	Cd Ag	Cu Sn
Al Sn	Sb Pb	Bi Ag	Cd Sn	Cu Zn
Al Zn	Sb Ag	Bi Sn	Cd Zn	Pb Ag
	Sb Sn		Sn Zn	Pb Sn
	Sb Zn			Ag Sn
				Ag Zn

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 13, 1014—1020. — [2]) JB. f. 1890, S. 2650; f. 1892, S. 37 u. 2673; Chem. Soc. Ind. J. 12, 449—450; 13, 521. — [3]) JB. f. 1891, S. 33.

Nur ideale Legirungen bilden Aluminium-Wismuth, Aluminium-Cadmium, Aluminium-Blei, Wismuth-Zink und Blei-Zink. Je höher die Temperatur steigt, um so mehr nähern sich bei diesen fünf Paaren die Grenzen, innerhalb welcher sich ideale Legirungen bilden. Die 29 idealen Legirungen mit drei Bestandtheilen zerfallen theoretisch in drei Classen, von denen jedoch nur zwei wirklich vorkommen. Bezeichnet man die Bestandtheile mit A, B und C, so hat man Legirungen mit einem, mit zwei und mit drei unmischbaren Paaren. Letztere Legirungen kommen jedoch nicht vor.

Classe	Mischbare Paare	Nicht mischbare Paare
1	AB	AC, BC
2	AB, AC	BC
3	AB, AC, BC	0

Zur ersten Classe gehören 23, zur zweiten 6 Combinationen.

Classe 1			Classe 2		
A	B	C	A	B	C
Pb	Zn	Sn, Ag, Sb, Cu od. Cd (5)	Zn oder Al	Bi	Pb (2)
Bi	Zn	Sn, Ag, Sb, Cu od. Cd (5)	Bi oder Pb	Al	Zn (2)
Pb	Al	Sn, Ag, Sb oder Cu (4)	Al	Bi oder Pb	Cd (2)
Bi	Al	Sn, Ag, Sb oder Cu (4)			6
Cd	Al	Sn, Ag, Sb, Cu od. Zn (5)			
		23			

Verfasser beschreibt dann die graphische Darstellungsmethode von Stokes für ternäre Combinationen, aus der sich die realen und idealen Legirungen ergeben. Von den 84 möglichen Combinationen mit sechs Componenten konnten nur sieben, von den 36 mit sieben Componenten nur eine Legirung erhalten werden.

Op.

F. Förster. Ueber die chemische Natur der Metalllegirungen [1]). — Verfasser giebt in diesem umfassenden Bericht ein einheitliches Bild von der chemischen Natur der Legirungen, unter kritischer Berücksichtigung der dieses Gebiet behandelnden Arbeiten. Die Herstellung der Metalllegirungen geschieht meist durch Zusammenschmelzen der betreffenden Metalle. Durch Zusammenwalzen der beiden Metalle werden die vergoldeten Platin-

[1]) Naturw. Rundsch. 9, 453—457, 465—467, 495—497, 505—507, 517—519.

bleche erhalten, die in der Technik für die Concentration hochgradiger Säuren benutzt werden. Dafs sich auch unter hohem Druck zwei Metalle zu einer Legirung vereinigen, hat Spring nachgewiesen. Durch Elektrolyse können die Legirungen von Zink mit Platin und Kupfer, sowie Kupfer und Nickel gewonnen werden. Mylius und Fromm erhalten durch Eintauchen eines Metalles in die neutrale verdünnte Lösung eines anderen Metalles Legirungen, die entweder eine constante Zusammensetzung — Cu_3Sn, Cu_2Cd, $AuCd_3$ — oder wie die durch Zink aus Silber- und Kupferlösungen oder durch Cadmium aus Silberlösungen gefällten Niederschläge eine wechselnde Zusammensetzung zeigen. Diese Darstellungsweise hat Aehnlichkeit mit der Umsetzung von Amalgamen mit Salzlösungen. Mit Matthiefsen betrachtet man Legirungen als „erstarrte“ Lösungen, eine Anschauung, die jedoch nicht den „festen“ Lösungen van 't Hoff's unterzuordnen ist, da die festen Lösungen eine Homogenität verlangen, die sich bei den Legirungen meist nicht findet. Die Analogie der geschmolzenen Legirungen mit Lösungen im Allgemeinen geht aus vielen Untersuchungen hervor. Ganz wie beim Mischen von Flüssigkeiten, lassen sich vollkommene Löslichkeit, Löslichkeit bis zu einer gewissen Sättigungsstufe, sowie vollkommene Unlöslichkeit unterscheiden. Obwohl häufig sich gerade solche Metalle in einander lösen, welche sich im periodischen System der Elemente nahe stehen, so lassen sich doch bei den vielen Ausnahmen dieser Regel Gesetzmäfsigkeiten über die Lösung der Metalle in einander ebenso wenig wie bei den Flüssigkeiten aufstellen. Nach den Untersuchungen von Thompson sowie Wright gleicht das Verhalten von Legirungen aus drei Metallen, von denen zwei nur wenig in einander, aber vollständig im dritten löslich sind, vollkommen dem von ebensolchen Flüssigkeiten. Ebenso, wie beim Mischen von Flüssigkeiten Wärmetönungen auftreten, so mischen sich auch verflüssigte Metalle bald unter Abkühlung, bald unter Erwärmung, die sich beim Entstehen von chemischen Verbindungen zu Feuererscheinungen steigern können. Der Erstarrungspunkt einer Legirung liegt tiefer als derjenige des in ihnen vorwiegenden Metalles. Dafs das Raoult'sche Gesetz nicht nur für Amalgame, wie Tammann und Ramsay nachgewiesen haben, sondern auch für andere Legirungen gilt, haben die Untersuchungen von Heycock und Neville gezeigt. In den Fällen, wo die Atomdepression nicht gleich ist den aus der Schmelzwärme der Metalle berechneten Depressionsconstanten, ist nach Heycock und Neville die Erklärung im Entstehen einer „festen“ Lösung zu suchen. Nur in

einem der Fälle, in denen ein Steigen des Erstarrungspunktes beobachtet wurde, für die Lösung von Antimon in Zinn, handelt es sich, wie Küster nachweisen konnte, um eine wahre isomorphe Mischung. Besonders bei den ternären Legirungen sind die Verhältnisse insofern complicirt, als oft statt der einzelnen Metalle Verbindungen derselben unter sich im dritten Metalle gelöst sind, oder es finden sich Verbindungen des gelösten Metalles mit dem Lösungsmittel, im Ueberschufs des letzteren gelöst. Das zeigen die Beobachtungen von Marzotto über eine Anzahl nicht zu verdünnter Amalgame. Weitere Beispiele von Legirungen, welche aus Schmelzflüssen auskrystallisiren, liefern verschiedene metallurgische Processe. Ebenso wie aus wässerigen Lösungen sich Krystalle mit oder ohne Krystallwasser ausscheiden können, so krystallisiren z. B. Zinn und Wismuth aus ihren Amalgamen ohne Krystallquecksilber aus, während die Alkalimetalle solches an sich ketten. Ein Analogon zu den Kryohydraten der Lösungen wurde von Rudberg in dem Schmelz- und Erstarrungspunkte geschmolzener Zinn-Bleilegirungen gefunden. Der von Rudberg und Wiedemann ausgesprochenen Ansicht vom Entstehen „chemischer Legirungen“ wurde von Palazzo und Batelli sowie Guthrie widersprochen, welch letzterer sie als eutektische Mischungen bezeichnete und nachwies, dafs sie einheitlich schmelzende Gemenge sind, bei denen das Verhältnifs ihrer Bestandtheile nicht ein einfaches stöchiometrisches zu sein braucht. Die theoretische Erklärung dieser Vorgänge hat Ostwald geliefert. Eine geschmolzene, eine einheitliche Lösung bildende Legirung liefert also beim Erstarren fast allgemein ein inhomogenes, mechanisches Gemenge. Zu den homogenen festen Legirungen gehören die eutektischen Mischungen, während zu den inhomogenen, ähnlich, wie dies Ambronn und Le Blanc für isomorphe Mischkrystalle von Salzen nachgewiesen haben, die isomorphen Metalllegirungen gehören. Zur Entscheidung der Frage nach der Homogenität hat man früher, zumal bei den technisch wichtigen Kupferlegirungen, die Zusammensetzung festzustellen gesucht, bei der keine Saigerungserscheinungen auftreten, d. h. nach dem Erstarren überall gleiche Beschaffenheit und Zusammensetzung vorhanden ist. Ein weit geeigneteres Verfahren ist die zuerst von Martens vorgeschlagene und von Behrens weiter ausgebildete mikroskopische Untersuchung, bei der man durch Anwendung gewisser einfacher chemischer Mittel, wie Anätzen oder Anlassen, die einzelnen Bestandtheile in scharfer Trennung von einander auf Schliffflächen kenntlich machen kann. Die Inhomogenität der

starren Legirungen ist für ihre mechanische Verwendbarkeit von hervorragender Wichtigkeit insofern, als die die anfangs ausgeschiedenen Krystalle umgebende Mutterlauge denselben beim Erstarren durch ihre cementartige Verkittung ihre hohe Festigkeit verleiht, die bei den einheitlich erstarrten Legirungen meist fehlt. Aus dem Krystallisationsvermögen darf man keine Schlüsse auf die chemische Individualität ziehen, da, wie Rammelsberg gezeigt hat, meist isomorphe Mischungen vorliegen und z. B. das Silberamalgam, das leicht in wohl ausgebildeten Krystallen erhalten werden kann, doch eine innerhalb weiter Grenzen schwankende Zusammensetzung besitzt. Die Metalle besitzen eine gewisse Lösungstension auch in Metallen, die sich also von der in Flüssigkeiten dadurch unterscheidet, daſs hier positiv elektrisch geladene Ionen und nicht, wie sonst, neutrale elektrische Moleküle in das Lösungsmittel eindringen und dort elektromotorisch wirksam werden. Verfasser geht auf die Arbeiten von Lindeck sowie Meyer näher ein, welch letzterer aus der elektromotorischen Kraft seiner Amalgamconcentrationsketten das Molekulargewicht der im Quecksilber gelösten Metalle berechnen konnte und fand, daſs dieselben aus einatomigen Molekeln bestehen. Von den Amalgamen wesentlich verschieden ist das elektromotorische Verhalten der starren Legirungen. Die theoretischen Anschauungen Ostwald's über die von Legirungen hervorgerufenen elektromotorischen Kräfte sind durch die Experimentaluntersuchungen Laurie's an Kupfer-Zinn-, Kupfer-Zink- und Gold-Zinnlegirungen bestätigt worden: Wird aus einem Gemenge von zwei Metallen zunächst das löslichere an der Oberfläche vom Elektrolyten aufgelöst und es bleibt das weniger lösliche negative Metall als dichte, einheitliche Schicht zurück, so ist das elektromotorische Verhalten der Legirung von dem ihres negativen Bestandtheiles wenig oder gar nicht verschieden, während, wenn nach dem Auflösen des positiveren Metalles das zurückbleibende negativere Metall einen leicht vom Elektrolyten zu durchdringenden Schwamm bildet, immer neue Theile des positiven Metalles zur Auflösung gelangen und die Legirung sich elektromotorisch wie ihr positiver Bestandtheil verhält. Auf einem anderen Wege als mit Hülfe des elektromotorischen Verhaltens sind die chemischen Eigenschaften der Legirungen nur wenig untersucht worden. Es liegen nur die zu technischen Zwecken unternommenen Arbeiten von Weber über die Zulässigkeit eines Bleigehaltes in zinnernen Trinkgefäſsen und über den Einfluſs kleiner metallischer Verunreinigungen auf die Widerstandsfähigkeit von Blei gegen Schwefelsäure von Lunge und

Schmidt vor. Verfasser bespricht dann die Unlöslichkeit unedler Metalle in verdünnten Säuren, wenn sie mit Platin legirt sind. Es liegen Verbindungen der Metalle vor, deren Vereinigungsbestreben gerade hier sehr grofs ist, und die sich ähnlich wie krystallwasserhaltige Verbindungen verhalten. Ebenso wie in diesen das Wasser stets eine geringere Dampftension als im freien Zustande besitzt, so ist in diesen Metallverbindungen die Lösungstension der sonst leicht löslichen Metalle stark heruntergedrückt. Andererseits wird z. B. das durch chemische Agentien kaum angreifbare metallische Rhodium von Königswasser leicht gelöst, wenn es vorher mit Zink zusammengeschmolzen wurde. Unter diesen Umständen gelang es auch, Verbindungen der Platinmetalle mit unedlen Metallen rein darzustellen, indem in schmelzendem Zinn Legirungen von $PtZn_4$, $RhSn_3$, $SrSn_3$, $RuSn_3$ auskrystallisiren, in denen das Zinn in verdünnter Salzsäure unlöslich ist, während die sie umgebende Zinnschmelze sich leicht darin löst. Unaufgeklärt ist das anormale Verhalten vieler Legirungen gegen den Angriff des Luftsauerstoffs und der Feuchtigkeit. Während Messing und Neusilber diesen besser widerstehen als manche ihrer Bestandtheile, wird das sonst beständige Aluminium nach dem Amalgamiren durch Luft leicht in Thonerde verwandelt. Was die Natur dieser in den Legirungen auftretenden Metallverbindungen betrifft, so vergleicht sie Verfasser mit solchen Verbindungen, die durch Vereinigung gesättigter Moleküle entstanden sind, d. h. solchen Verbindungen, die Krystall-Wasser, -Alkohol, -Benzol enthalten, sowie mit den Metallammoniakverbindungen und Doppelsalzen, die von A. Werner unter einheitlichen Gesichtspunkten zusammengefafst wurden. Verfasser bespricht an einer grofsen Anzahl von Beispielen diese Analogie, die besonders dann vollkommen ist, wenn man die Metallverbindungen mit jenen Doppelsalzen vergleicht, die nur in festem Zustande beständig sind, aber in Lösung in ihre Bestandtheile zerfallen. *Op.*

Löslichkeit.

T. E. Thorpe und J. W. Rodger. Die angenommene Beziehung zwischen der Löslichkeit eines Gases und der Viscosität des Lösungsmittels [1]. — 1892 hatte L. W. Winkler [2]) folgende Beziehung zwischen den Absorptionscoëfficienten bei den Tempe-

[1]) Chem. Soc. J. 65, 782—787. — [2]) JB. f. 1892, S. 182.

raturen t und t' (β_t und $\beta_{t'}$) und den Reibungscoëfficienten des Lösungsmittels η_t und $\eta_{t'}$ und dem Molekulargewicht des Gases aufgestellt:

$$\frac{\beta_t - \beta_{t'}}{\beta_t} = \frac{\sqrt[3]{m}}{K} \frac{\eta_t - \eta_{t'}}{\eta_t},$$

wo K eine Constante ist. Steigt man zwischen 0 und 50° um je 10° aufwärts, so stimmt die Gleichung nicht, vielmehr nimmt K mit wachsender Temperatur ab. Winkler hatte t immer gleich 0° gesetzt, so dafs die Formel einfacher lauten würde

$$\frac{\beta_0 - \beta_{t'}}{\eta_0 - \eta_{t'}} = K'.$$

In dieser Form ist sie angenähert richtig; nur für den Wasserstoff, wo $\beta_0 - \beta_{t'}$, sehr klein ist, schwanken die Werthe für K stark. Für die anderen untersuchten Gase (N_2, O_2, CO, NO) sind die Molekulargewichte so ähnlich, dafs man über die Potenz von m, die in die Formel eingeht, nichts Bindendes aussagen kann. In dem einzigen von Winkler betrachteten Intervall erhält man zufällig, auch für Wasserstoff, ziemlich constante Zahlen, wenn man $\sqrt[3]{m}$ in die Gleichung einführt. Die Werthe

$$\frac{\beta_t - \beta_{t+10}}{\beta_t} : \sqrt[3]{m}$$

nehmen mit steigender Temperatur stark ab, für Stickstoff und Sauerstoff etwa im gleichen Mafse. Die Constante K in der ursprünglichen Gleichung sollte gleich der dritten Wurzel aus dem Molekulargewicht des Wassers (zu 3×18 angenommen) sein; diese Annahme ist nach Obigem hinfällig. Es bleibt nur die Beziehung bestehen:

$$\frac{\beta_t - \beta_{t'}}{\eta_t - \eta_{t'}} = Const,$$

die Constante nimmt mit dem Molekulargewicht des Gases zu. Es ist wünschenswerth, diese Beziehung an organischen Lösungsmitteln nachzuprüfen, für welche durch die Untersuchungen der Verfasser die Werthe von η bekannt sind. *W. A. R.*

Paul Steiner. Ueber die Absorption des Wasserstoffs in Wasser und in wässerigen Lösungen [1]). — Es wurde die Löslichkeit der Gase in wässerigen Lösungen und Wasser nach der Methode von Ostwald untersucht. Die Resultate ergeben sich aus der folgenden Tabelle, in der als Absorptionscoëfficienten β

[1]) Ann. Phys. [2] 52, 275—299.

die von einem Volumen der Flüssigkeit auf 0° und 760 mm reducirten, bei 15° aufgelösten Volume Wasserstoff aufgeführt sind. Für reines Wasser ist der Absorptionscoëfficient 0,01883. Die Concentrationen sind in Grammäquivalenten im Liter angegeben; nur für Aluminiumchlorid berechnet der Verfasser $^1/_2\,AlCl_3$ statt $^1/_3\,AlCl_3$.

Concentrationen	1	2	3	4	5	6	7
$LiCl$	0,01574	0,01325	0,01121	0,00949	—	—	—
KNO_3	0,01524	0,01276	0,01076	—	—	—	—
$^1/_2\,AlCl_3$	0,01511	0,01221	0,00993	0,00810	0,00667	0,00550	—
KCl	0,01502	0,01217	0,00996	0,00820	—	—	—
$NaNO_3$	0,01496	0,01201	0,00984	0,00808	0,00667	0,00542	—
$^1/_2\,CaCl_2$	0,01493	0,01195	0,00958	0,00780	0,00635	0,00510	—
$NaCl$	0,01478	0,01144	0,00880	0,00699	0,00573	—	—
$^1/_2\,MgSO_4$	0,01451	0,01120	0,00856	0,00659	0,00499	—	—
$^1/_2\,ZnSO_4$	0,01446	0,01113	0,00852	0,00667	0,00510	—	—
$^1/_2\,Na_2SO_4$	0,01370	0,00991	0,00710	—	—	—	—
$^1/_2\,K_2CO_3$	0,01338	0,00967	0,00700	0,00508	0,00372	0,00273	0,00206
$^1/_2\,Na_2CO_3$ . . .	0,01340	0,00967	0,00699	—	—	—	—
Rohrzucker . . .	0,01280	0,00731	—	—	—	—	—

Als Aequivalentdepressionen berechnet der Verfasser die Werthe $\frac{0{,}01883 - \beta}{m}$, wo m die Anzahl der gelösten Aequivalente des Salzes bedeutet. Sie betragen auf unendliche Verdünnung extrapolirt für

$LiCl$	KNO_3	$^1/_2\,AlCl_3$	KCl	$NaNO_3$	$^1/_2\,CaCl_2$	$NaCl$
0,0036	0,0047	0,0044	0,0046	0,0047	0,0046	0,0046

$^1/_2\,MgSO_4$	$^1/_2\,ZnSO_4$	$^1/_2\,Na_2SO_4$	$^1/_2\,K_2CO_3$	$^1/_2\,Na_2CO_3$	Rohrzucker
0,0052	0,0052	0,0062	0,0066	0,0066	0,0063

Es ergiebt sich ein deutlicher Unterschied zwischen Chloriden und Nitraten einerseits, Sulfaten und Carbonaten andererseits. Auffällig ist die Gleichheit der Werthe von $MgSO_4$ und $ZnSO_4$, sowie von K_2CO_3 und Na_2CO_3, während KCl und KNO_3 andere Werthe haben als $NaCl$ und $NaNO_3$. Eine einfache Beziehung der Depressionen zur elektrolytischen Dissociation ist nicht zu erkennen. $\beta : \beta_0$, wo β die Absorption in der Salzlösung, β_0 in Wasser ist, ist für Wasserstoff bei gleicher Concentration fast ebenso grofs wie für Kohlensäure. *Bdl.*

C. Rice. „Lysimeter“, ein Apparat zur Löslichkeitsbestimmung [1]). — Der durch eine Zeichnung erläuterte Apparat dient dazu, aus einer bei höherer Temperatur hergestellten Lösung Proben zur Analyse entnehmen zu können, ohne dafs der Gehalt der Lösung durch Abkühlung oder Verflüchtigung oder mitgerissene feste Substanz verändert wird. Ein Rohr von 15 cm Länge und 1 cm Durchmesser kann auf der einen Seite durch einen eingeschliffenen Stopfen verschlossen werden. Das untere Ende erweitert sich nach einer tiefen Einschnürung zu dem früheren Durchmesser. In dieses Ende pafst sowohl ein durchlöcherter Napf wie ein Glasstöpsel. In den Napf wird Baumwolle zur Filtration eingefüllt und dieses Ende in die zu untersuchende Flüssigkeit eingetaucht. Die Flüssigkeit steigt beim Saugen durch das Filter in die Röhre. Ist genug Flüssigkeit darin, so setzt man den oberen Stöpsel auf, hebt die Röhre heraus und dreht um. Nach dem Herausnehmen des Napfes wird auch diese Seite durch den Stöpsel verschlossen. *Op.*

M. Etard. Experimentaluntersuchungen über gesättigte Lösungen [2]). — Verfasser untersucht in vorliegender Arbeit die gesättigten Lösungen in einem weiteren Temperaturintervall, als dies bis jetzt geschehen ist, bei den meisten bis zum Schmelzpunkt. Bis 100° bedient sich Etard zur Erzielung constanter Temperaturen der Wasserbäder, während er für die höheren Temperaturen unter Druck arbeitet. Er verwendet die schon von Faraday gebrauchte, auf beiden Seiten zugeschmolzene und im Winkel von 45° gebogene Glasröhre, die er, anstatt in Oelbädern, in Bädern aus einer molekularen Mischung von Natrium- und Kaliumnitrat erhitzt. Alle gewonnenen Resultate, die er meist graphisch darstellt, hier anzuführen, ist unmöglich. Es seien hier nur die Löslichkeitsverhältnisse der wichtigeren Salze angeführt, für die der Verfasser aus seinen Versuchen eine Interpolationsformel angiebt. Bezeichnet man mit p die Gewichtsmenge Salz, die in π g Lösungsmittel enthalten sind, so bedeutet $y = \frac{p}{p + \pi}$ die Salzmenge, die in 100 Thln. der gesättigten Lösung enthalten ist. Die Löslichkeit des Silbernitrats stellt sich von — 7° bis 60° als ein unregelmäfsiges Segment dar, das bei 60° in eine Gerade übergeht, für welche die Gleichung gilt $y_{+60}^{+198} = 81{,}5 + 0{,}1340\,t$. Für Kaliumnitrat gelten die drei For-

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. **16**, 715—717. — [2]) Ann. chim. phys. [7] **2**, 503—574.

meln: $y_{+20}^{+70} = 24{,}0 + 0{,}7100t$; $y_{+70}^{+125} = 59{,}5 + 0{,}3727t$; $y_{+125}^{+338} = 80{,}0 + 0{,}0938t$. Für Natriumnitrat gelten die Gleichungen $y_{-50^0}^{+640^0} = 39{,}0 + 0{,}2825t$ und $y_{64^0}^{313^0} = 58{,}5 + 0{,}1666t$. Der Gehalt der gesättigten Lösung von Baryumnitrat wird dargestellt durch $y_{0,4^0}^{+474^0} = 4{,}5 + 0{,}2025t$; von $KClO_3$ durch die Gleichungen $y_{0^0}^{50^0} = 2{,}5 + 0{,}2060t$, $y_{50}^{150} = 12{,}7 + 4{,}230t$, $y_{150}^{358} = 55{,}0 + 0{,}2163t$; von $Ba(ClO_3)_2$ $y_0^{100} = 19{,}0 + 0{,}382t$. Bei vielen Salzen konnte der Verfasser die Löslichkeit bis zu dem Punkte ausdehnen, von dem an die Löslichkeitsformel eine Gerade darstellt, die den Schmelzpunkt schneidet. Bezüglich der Einzelheiten mufs auf die Originalarbeit verwiesen werden. Im zweiten Theil der Arbeit untersucht der Verfasser die Löslichkeit von $HgCl_2$ in Wasser und einer Anzahl organischer Lösungsmittel. Die Resultate sind graphisch dargestellt. Die Curven der Löslichkeit in Wasser, Methylalkohol und Aethylalkohol sind etwas zu einander verschoben, gleichen sich aber sonst vollkommen, indem die nach oben offene Curve bei 138 resp. 38 resp. — 10° in eine Gerade übergeht. Die Geraden, die die Löslichkeit in Wasser, Methylalkohol und Propylalkohol darstellen, scheinen sich bei 265°, dem Schmelzpunkt des Salzes, zu schneiden. Kupferchlorür, über dessen Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln nur eine geringe Anzahl von Versuchen vorliegt, scheint sich in organischen Lösungsmitteln in der Kälte besser als in der Hitze zu lösen, während seine Löslichkeit in Wasser mit der Temperatur zunimmt. Um die Löslichkeit auch bei tieferen Temperaturen kennen zu lernen, verwendet der Verfasser Schwefelkohlenstoff, Hexan und Chloroform, in denen er die Löslichkeit des Schwefels und einiger organischer Verbindungen untersucht. Die Resultate sind in Tabellen und graphisch dargestellt. Allgemeine Schlüsse lassen sich aus ihnen nicht ziehen. *Op.*

M. Etard. Experimentaluntersuchungen über gesättigte Lösungen. Gleichzeitige Löslichkeit mehrerer Salze[1]). — Ueber einen Theil dieser Arbeit wurde in diesen Berichten[2]) bereits referirt. Verfasser untersucht die gleichzeitige Löslichkeit zweier und mehrerer Salze in einem weiten Temperaturintervall von — 20 bis + 200°. Die Gerade, welche die Löslichkeit der Summe der Salze giebt, schneidet in ihrer Verlängerung den Schmelzpunkt einer der Componenten. Es wird die Zusammensetzung berechnet, die das Salz an dieser Stelle besitzen müfste. Folgende

---

[1]) Ann. chim. phys. [7] 3, 275. — [2]) JB. f. 1889, S. 179.

Salzgemische wurden untersucht: $KCl + NaCl$; $KBr + KJ$; $KCl + KJ$; $KCl + KBr$; $KCl + KBr + KJ$; $KNO_3 + NaCl$; $KNO_3 + KCl$; $BaBr_2 + BaJ_2$; $Ba(NO_3)_2 + BaCl_2$. Die Resultate sind in Tabellen und graphisch dargestellt. Allgemeine Schlüsse lassen sich aus ihnen nicht ableiten. *Op.*

A. F. Hollemann und A. C. Antusch. Studien über die Löslichkeit der Nichtelektrolyte in Gemischen zweier Flüssigkeiten[1]). — I. *Löslichkeit in Gemischen von Aethylalkohol und Wasser.* Nach einem kurzen Hinweise auf die Arbeiten von H. Schiff[2]) und A. Gerardin[3]) besprechen die Verfasser die Arbeiten von Bodländer[4]) und Lobry de Bruyn[5]). Bodländer hatte die Löslichkeit anorganischer Salze in Alkoholwassergemischen verschiedener Concentration untersucht und war zu dem Schlusse gekommen, dafs man es hierbei nicht mit Alkoholhydraten zu thun hat, sondern dafs der Zusatz des Alkohols der gleichen Wassermenge nur ein gröfseres Volumen verleiht. Nach Bodländer gilt die Formel

$$\frac{W}{\sqrt[3]{s}} = Const,$$

worin *W* die Menge Wasser ist, die bei einer bestimmten Temperatur in einem gewissen Volumen der Lösung sich befindet und *S* die Menge der aufgelösten Substanz. De Bruyn war zu dem entgegengesetzten Resultate gekommen und glaubte auf das Vorhandensein von alkoholischen Hydraten schliefsen zu müssen. Bei einer Temperatur von 25° wurde von den Verfassern die Löslichkeit in Alkoholwassergemischen gemessen, deren Concentration immer um 5 Proc. differirte, und zwar von folgenden Substanzen: p-Acettoluid, α-Acetnaphtalid, Phenylharnstoff, Benzoylphenylhydrazin, Triphenylguanidin, Acetanilid, Benzamid, Trinitrobenzol und Alanin. Alle diese Stoffe sind in Alkohol löslich, in Wasser unlöslich oder wenig löslich, mit Ausnahme des Alanins, bei dem das Umgekehrte der Fall ist. Die erhaltenen Resultate sind in Tabellen und Curven wiedergegeben. Einige der untersuchten Substanzen zeigen in bestimmten Alkoholwassergemischen ein Maximum der Löslichkeit. Am Benzamid, Trinitrobenzol, Alanin wird die von Bodländer aufgestellte Formel geprüft. Eine annähernde Constanz zeigt sich nach Ansicht der Verfasser nur beim Trinitrobenzol. *Op.*

---

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 13, 277. — [2]) Ann. Chem. 118, 362. — [3]) Ann. chim. phys. 5, 129. — [4]) JB. f. 1891, S. 200. — [5]) JB. f. 1892, S. 194.

Thermochemie.

Berthelot. Das Princip der maximalen Arbeit und der Entropiebegriff[1]). — Das von Berthelot aufgestellte Princip, nach welchem stets diejenige Reaction sich abspielt, bei der die gröſste Wärmemenge frei wird, erfährt eine Einschränkung insofern, als stets nur die chemische, durch das Zusammentreten der Atome entbundene Wärme in Betracht zu ziehen ist. Die physikalischen Vorgängen, wie Verdampfuug, Condensation, Schmelzung oder Leistung äuſserer Arbeit, entsprechende Tönung ist immer auszuschlieſsen. Viele Widersprüche gegen das Berthelot'sche Princip, besonders die auf der Existenz endothermischer Verbindungen beruhenden, werden so aufgeklärt. Das Acetylen z. B., das bei gewöhnlicher Temperatur aus festem Kohlenstoff und aus Wasserstoff sich unter Wärmeaufnahme bilden müſste, ist exothermisch, wenn man bei der Temperatur der thatsächlichen Synthese (4000° C.) auch den Kohlenstoff als gasförmig in Rechnung setzt. Das Gleiche gilt für die Bildung des Schwefelkohlenstoffs u. s. w. Mit dem Berthelot'schen Principe in den Hauptzügen identisch ist der Entropiesatz, doch wirft Berthelot dem Begriffe der Entropie zu groſse Unbestimmtheit und die Unmöglichkeit der experimentellen Auswerthung vor. Die beiden Gesetze führen zu denselben Resultaten, wenn man beim absoluten Nullpunkte die Umsetzungen von festen Verbindungen betrachtet, die aber die Eigenschaften der vollkommenen Gase behalten müssen. Will man auf höhere Temperaturen übergehen, so gilt das Berthelot'sche Princip nur unter der Annahme weiter, daſs die specifischen Wärmen bei der Reaction nicht geändert werden, das Entropiegesetz dagegen ist von dieser Beschränkung unabhängig. Berthelot führt die Berechnung einiger Umsetzungen zwischen freien Halogenen und Alkalihaloiden aus und zeigt, daſs nach dem Princip der maximalen Wärmetönung und nach der streng thermodynamischen Berechnung nur sehr wenig abweichende Resultate erhalten werden, daſs also in der Praxis die angenommene Hypothese über die Additivität der specifischen Wärmen innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler zutreffend ist Das Berthelot'sche Princip hat daneben den zweifellosen Vorzug leichterer Verwendbarkeit, weil die Wärmetönungen einfach zu messen sind, die Entropien dagegen nicht. Im Nachtheile

[1]) Compt. rend. **118**, 1378—1392; Ann chim. phys. [7] **4**, 79—100.

ist das Princip dagegen, sowie es sich um Processe handelt, bei denen eine Aenderung des Aggregatzustandes eintritt, oder die in einer Dissociation resp. Polymerisation der Moleküle bestehen. Besonders bei Berechnung der Dissociationsgleichgewichte versagt es vollständig, was Berthelot auch unumwunden zugiebt, während das Entropiegesetz vollkommen streng gültig bleibt. *R.*

E. H. Griffiths[1]). Anhang zu der Abhandlung über das mechanische Wärmeäquivalent[2]). — Es wird berichtet über eine nachträgliche Prüfung der bei Bestimmung des mechanischen Wärmeäquivalentes benutzten Thermometer. Die Fehler in den Temperaturangaben derselben dürften 0,003° C. nicht übersteigen, was auf den schliefslichen Werth von J die Unsicherheit $^1/_{4000}$ bringt. Weiterhin wird mitgetheilt, dafs in die Rechnung sich leider ein Additionsfehler eingeschlichen hat, dessen Richtigstellung das Resultat um $^1/_{1000}$ beeinflufst. Durch Einführung dieser Correctionen ist das früher gegebene Resultat zu verändern und es ergiebt sich für das mechanische Aequivalent einer Calorie bei $15^0 = 4{,}1982 . 10^7$ absolute Einheiten oder (wenn $g = 981{,}17$) 427,88 Kilogrammmeter. Der mögliche Fehler beträgt bei ersterer Zahl $\pm 0{,}0020$. *R.*

A. Bartoli und E. Stracciati. Ueber Correcturen bei thermochemischen Messungen[3]). — Die bei thermochemischen Messungen anzubringenden Correcturen beziehen sich auf folgende drei Punkte: 1. specifische Wärme der Calorimeterflüssigkeit, 2. Thermometerablesung, 3. Wärmestrahlung nach aufsen. Für die in den meisten Fällen in Frage kommende calorimetrische Flüssigkeit, das Wasser, ist die specifische Wärme mit der Temperatur veränderlich, mithin bleibt die Anzahl der durch Erwärmung der Calorimeterflüssigkeit angezeigten Calorien Wärmetönung nicht die gleiche, wenn die Ausgangstemperatur wechselt. Auf Grund eigener Untersuchungen über die specifische Wärme des Wassers geben Bartoli und Stracciati eine Tabelle, welche die für 1° Temperaturerhöhung verbrauchte Wärmemenge zwischen 8° und 28° C. enthält unter Zugrundelegung der specifischen Wärme des Wassers bei 15°. Die für die Einführung der beiden anderen Correctionen — Thermometerablesung und Wärmestrahlung nach aufsen — gegebenen Regeln enthalten nichts wesentlich Neues. *R.*

W. Louguinine. Eine Neuerung am Eiscalorimeter[4]). — Die Bestimmung der specifischen Wärme nach der Mischungs-

---

[1]) Lond. R. Soc. Proc. 55, 23—26. — [2]) Phil. Trans. **184**, 361—504. — [3]) Gazz. chim. ital. **24**, II, 432—437. — [4]) Ann. chim. phys. [7] **1**, 423—432.

methode wurde bisher so ausgeführt, dafs der betreffende Körper in einem feststehenden Gefäfse erhitzt und dann in ein im letzten Moment darunter geschobenes Wasser- oder Eiscalorimeter fallen gelassen wurde. Hierbei sind zwei wesentliche Uebelstände nicht zu vermeiden: 1. mufs die Rührung des Calorimeters während der Bewegung unterbrochen werden; 2. geht bei der heftigen Erschütterung leicht Wasser durch Ausspritzen verloren. Louguinine stellt darum das Calorimeter fest auf und bringt die Heizvorrichtung so auf einem kleinen Wagen an, dafs sie ohne Unterbrechung der Heizung über das Calorimeter gebracht werden kann, dessen Rührvorrichtung gleichfalls ununterbrochen arbeitet.
R.

F. Fischer. Kohlenuntersuchung [1]). — Wenn Kohleproben mittelst des Fischer'schen Calorimeters auf ihren Heizwerth untersucht werden sollen, so sind dieselben vorher bei etwa 110° zu trocknen. Fischer empfiehlt hierzu einen von ihm construirten Trockenofen, dessen wesentliche Neuerung darin besteht, dafs die eintretende Luft beim Passiren durch ein Chlorcalciumrohr vorher getrocknet wird. Die Bestimmung der Temperaturerhöhung des Calorimeters bei der Verbrennung der Kohle kann mit einem sogenannten Beckmann'schen Thermometer bequem und genau genug ausgeführt werden, da Ablesungen bis auf $^1/_{1000}{}^0$ leicht möglich sind. Bei genaueren Untersuchungen müssen die Verbrennungsproducte analysirt werden. Man läfst daher die aus dem Calorimeter entweichenden Gase durch eine Waschflasche gehen, um die Geschwindigkeit und den Druck derselben beobachten zu können. Es folgt dann ein Rohr mit Natronkalk, ein gleiches mit Chlorcalcium, ein Verbrennungsrohr mit einer Schicht Kupferoxyd zwischen zwei grobmaschigen Sieben aus Platin- oder Nickeldraht, schliefslich ein zweites Chlorcalciumrohr, Natronkalkrohr u. s. w. Wenn auch für technische Zwecke, besonders bei kleinen Proben, diese Untersuchung der Gase meist fortgelassen werden wird, empfiehlt es sich doch, die Verbrennungsgase mit Palladiumpapier auf Kohlenoxyd zu prüfen, da dessen Vorhandensein auf die Unvollständigkeit der Verbrennung im Calorimeter hinweisen würde. *R.*

Carl Brendel. Ueber die Bestimmung des Heizwerthes der Brennmaterialien mit Hülfe des neuen Mahler'schen Calorimeters [2]). — Wenn auch durch die Versuche von Bunte und

---

[1]) Zeitschr. angew. Chemie 1894, S. 19—20. — [2]) Zeitschr. Ver. Rüb.-Ind. 1894, S. 751—768; Ref.: Chem. Centr. 65, II, 909—910.

Mahler erwiesen ist, dafs der Heizwerth einer Kohle aus deren chemischer Zusammensetzung mit genügender Sicherheit nach der Dulong'schen Formel bestimmt werden kann, so ist die directe calorimetrische Messung doch ohne Zweifel stets vorzuziehen. Die früher construirten Calorimeter von Favre und Silbermann sowie von Berthelot sind wegen ihres hohen Preises für die Verwendung in der Technik wenig geeignet. Das von Mahler angegebene Instrument hat dieselben Vorzüge wie die eben erwähnten und ist erheblich billiger, weil der kostbare innere Platinmantel durch einen ebenso widerstandsfähigen Emailleüberzug ersetzt worden ist. Im Uebrigen ist die Construction des Mahler'schen Calorimeters genau übereinstimmend mit der des Berthelot'schen Apparates. Die Bombe besteht aus zwei verschraubbaren Theilen aus 8 mm dickem Martinstahl. Der Volumeninhalt beträgt 654 ccm. Im Deckel befindet sich ein Hahn aus Nickeleisen für die Zuleitung des zur Verbrennung benutzten comprimirten Sauerstoffs und die isolirte Einführung zweier Platinelektroden. Letztere werden im Inneren durch einen dünnen Eisendraht verbunden, dessen auf elektrischem Wege hervorgerufenes Erglühen als Zündung für den Verbrennungsprocefs dient. Die geeignetste Form für den Zünddraht, sowie eingehende Vorschriften für die Messung der entbundenen Wärmemenge werden in der Abhandlung ausführlich besprochen. *R.*

Ch. M. van Deventer und E. Cohen. Ueber Salzbildung in alkoholischer Lösung [1]. — Es wurden die Wärmetönungen gemessen bei der Neutralisation von in wässerigem Alkohol gelöstem Natrium durch verschiedene Säuren. Bei Verwendung von Essigsäure ergab sich, dafs die Wärmetönung am geringsten ist, wenn wasserfreier Alkohol benutzt wird (7,3 Cal.) und dafs sie mit zunehmendem Wassergehalte stetig ansteigt (13,36 Cal. bei 30 Proc. Alkohol). Bei Verwendung von Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff ergiebt sich aber das sonderbare Resultat, dafs ein Minimum der Wärmetönung bei etwa 90 Proc. Alkohol gelegen ist (z. B. für HBr 8,33 Cal.) und dafs diese bei 100 Proc. dagegen 12,4 Cal. und bei 30 Proc. 13,7 Cal. beträgt. Die Ursache dieser Erscheinung suchen die Verfasser darin, dafs in wasserarmen Lösungen die Reaction zwischen Natriumäthylat und den Säuren, in wasserhaltigen Gemischen dagegen zwischen Natriumhydroxyd und den Säuren sich abspielt in Folge der bei Gegenwart von Wasser eintretenden Zersetzung des Natriumäthylats, und dafs ferner die

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 14, 124—128.

Dissociation der Säure stark durch den Alkoholzusatz beeinflufst wird. Die Verschiedenheit im Verhalten der Essigsäure einerseits, der beiden Halogenwasserstoffe andererseits würde sich leicht dadurch erklären, dafs im letzteren Falle die Neutralisationswärme der Moleküle kleiner ist als diejenige der Ionen und auch als die Reactionswärme der Moleküle mit Natriumäthylat. Bei Essigsäure dagegen ist die letztgenannte Gröfse die geringste. Die Annahme, dafs in wasserhaltigen Lösungen schon bei ganz geringem Wassergehalte (12 Gewichtsprocente) das Natriumäthylat nicht mehr existenzfähig ist, konnte durch den Versuch direct bewiesen werden. *R.*

C. Matignon. Ueber die Substitution alkoholischer Radicale, die an Kohlenstoff oder Stickstoff gebunden sind [1]). — Gegenüber einer Prioritätsreclamation von Stohmann und Langbein [2]) bemerkt Matignon, dafs er in seiner früheren Arbeit [3]) bereits mit aller Schärfe das Gesetz ausgesprochen habe: Die Substitution eines Alkoholradicals erhöht die Verbrennungswärme um einen gröfseren Betrag, wenn es an Stickstoff, als wenn es an Kohlenstoff gebunden ist. Eine ähnliche Beziehung hat er dann auch für an Sauerstoff gebundene Radicale aufgestellt. Berthelot [4]) bemerkt hierzu, dafs er schon gleich zu Beginn seiner Studien über die Bildungswärme organischer Substanzen darauf hingewiesen habe, dafs zu unterscheiden sei zwischen den ätherartigen Verbindungen und ihren Isomeren. In den ersteren ist das Acetyl oder allgemeiner gesprochen das Alkoholradical an Sauerstoff oder Stickstoff gebunden, in den anderen direct an Kohlenstoff. Die Verbrennungswärme der erstgenannten Körper ist im Allgemeinen gröfser als die der entsprechenden Isomeren, die Bildungswärme in Folge dessen kleiner. So fand Petit für die Bildungswärmen des Methylanilins, wo das Methyl an den Stickstoff gebunden ist, — 5,5 Cal. für das isomere Toluidin, in welchem das Methyl am Kohlenstoff des Benzolringes hängt, 7 Cal. (para-Toluidin) resp. 3,8 Cal. (ortho-Toluidin) und 2,9 Cal. (meta-Toluidin). Das Benzylamin gehört gewissermafsen beiden Gruppen an, da in ihm das Methyl sowohl an Stickstoff wie an Kohlenstoff gebunden ist. Seine Bildungswärme (— 0,1 Cal.) liegt daher auch in der Mitte zwischen den obigen Werthen. *R.*

A. Colson und G. Darzens. Thermochemische Constanten einiger vielatomiger Basen [5]). — Da die thermochemischen Daten

---

[1]) Compt. rend. **119**, 78—79. — [2]) JB. f. 1893, S. 1015. — [3]) JB. f. 1891, S. 249 u. 252; f. 1893, S. 965 ff. — [4]) Compt. rend. **119**, 79—80. — [5]) Daselbst **118**, 250—253.

werthvolle Aufschlüsse geben können über die chemische Constitution zusammengesetzter Basen, besonders auch der Alkaloide, so wurden dieselben für das Aethylendiamin und das Chinin experimentell bestimmt. Für Aethylendiamin, $C_2H_4(NH_2)_2$, wurde gefunden: die specifische Wärme zwischen 12 und 45° = 0,84; die Lösungswärme für 1 g-Mol. in 4 Litern Wasser = 7,6 Cal. Bei der Neutralisation von 1 g-Mol. Aethylendiamin mit 2 g-Mol. Salzsäure wurden entbunden 23,54 Cal.; die Neutralisation mit 1 g-Mol. Salzsäure (Bildung des basischen Salzes) gab 12,50 Cal., die weitere Neutralisation (Bildung des neutralen Salzes) noch 11,02 Cal. Wärmetönung. Daraus folgt also, dafs hier die Stärke der beiden Basicitäten des Moleküls nicht die gleiche ist, was auch schon aus chemischen Gründen vermuthet wurde. Die Lösungswärme des neutralen Salzes ist negativ; sie beträgt (1 g-Mol. in 4 Litern Wasser) — 7,55 Cal. Für krystallisirtes neutrales Chininsulfat wurde aus dem Gehalte an Schwefelsäureanhydrid ein Wassergehalt von 6 Mol. berechnet. Die Lösungswärme desselben in verdünnter Schwefelsäure betrug für 1 g-Mol. — 6,7 Cal. Die Neutralisationswärme des Chinins durch Schwefelsäure wurde berechnet aus der Zersetzung des neutralen Sulfats durch Kaliumcarbonat zu 15,5 Cal. und direct gemessen durch Auflösen frisch gefällten Chinins in verdünnter Säure zu 15,8 Cal. Wird das Chinin vorher bei 100° getrocknet, so erhöht sich die Neutralisationswärme auf 18,7 Cal. pro g-Mol. Die bisher erhaltenen Zahlen für die Wärmetönung bei der völligen Neutralisation des basischen Sulfates schwanken um den Werth von etwa 5 Cal. herum. Man kann also schliefsen, dafs dem Chinin eine starke basische Affinität und eine zweite wesentlich schwächere zukommt. Letztere würde der Basicität der Chinoline, erstere derjenigen der aliphatischen Amine, Allylamine und Piperidylamine an die Seite zu stellen sein. *R.*

F. Stohmann und R. Schmidt. Calorimetrische Untersuchungen. 32. Ueber den Wärmewerth des Glycogens und 33. Ueber den Wärmewerth isomerer Säuren von der Zusammensetzung $C_7H_6O_3$ und $C_8H_8O_3$ [1]). — Da eine Wiedergabe der einzelnen Versuchsergebnisse nicht möglich ist, sollen nur die in der zweiten Abhandlung gewonnenen allgemein gültigen Gesichtspunkte hervorgehoben werden. Zunächst ist sehr auffällig, dafs die Reihe der Wärmewerthe für die Säuren genau der Reihenfolge der

---

[1]) Ber. Kgl. Sächs. Ges. d. Wiss., Math.-A. 1894, S. 223—251; Ref.: Chem. Centr. 68, II, 916—918.

elektrolytischen Leitfähigkeiten entspricht. Bei den isomeren aromatischen Säuren haben stets die o-Säuren den höchsten, die p-Säuren den geringsten Wärmewerth, die m-Säuren stehen zwischen beiden. Aus dem Vergleich der Wärmewerthe ähnlich construirter Säuren zieht Stohmann den allgemeinen Schlufs, dafs einem C-Atom, das in einfache N-Bindung tritt, eine Energiemenge von 10 bis 12 Cal. mehr zugeführt werden mufs, als erforderlich ist, um ein C-Atom mit einem zweiten C-Atom durch einfache Bindung zu vereinen. Ebenso ist eine um 15 bis 20 Cal. gröfsere Energiemenge als im letzteren Falle nöthig, wenn ein C-Atom in einfache Bindung mit einem O-Atom treten soll. *R.*

F. Stohmann. Der Wärmewerth der Bestandtheile der Nahrungsmittel [1]). — Die Absicht des Verfassers ist weniger, neue Zahlen mitzutheilen, als die schon seit längerer Zeit zerstreut in der Literatur vorliegenden zu sammeln und in einer für den praktischen Gebrauch geeigneten Form wiederzugeben. Besondere Aufmerksamkeit wird den katalytischen Vorgängen zugewandt, die bei dem Verdauungsprocefs von Anfang bis zu Ende eine so bedeutsame Rolle spielen. Stohmann fafst dieselben auf als Bewegungen der Atome in den Molekülen, indem durch einen äufseren Anstofs Umlagerungen der Atome in eine stabilere Form des Moleküls erfolgen. Auch beim Wachsthum der Pflanze kommen katalytische Processe sehr wesentlich in Frage. Als erstes Assimilationsproduct ist nach Baeyer das Formaldehyd anzusehen, dieses condensirt sich aber nicht direct zu Stärke, sondern tritt erst in das Protoplasmamolekül ein, das ein labiles Gefüge darstellt und bei katalytischem Anstofs in Eiweifs, Stärke und Fett zerfällt. An den übrig bleibenden Kern des Protoplasmas lagern sich von neuem Formaldehyd und ammoniakartige Verbindungen an, indem neue Protoplasmamoleküle entstehen. *R.*

Spectralanalyse. Lichtabsorption.

A. Smithells. Das Leuchten der Gase [2]). — In Uebereinstimmung mit den Ergebnissen der von Pringsheim angestellten Versuche [3]) hatte Smithells früher [4]) die Ansicht ausgesprochen, dafs Gase niemals durch die hohe Temperatur allein zum Leuchten gebracht werden können, sondern dafs stets chemische Processe

[1]) Zeitschr. f. Biologie 31, 364—391; Ref.: Chem. Centr. 65, II, 833. — [2]) Phil. Mag. [5] 37, 245—259. — [3]) JB. f. 1892, S. 454; f. 1893, S. 146. — [4]) JB. f. 1892, S. 2871 ff.

die eigentliche Ursache der Lichtemission bilden. Durch einen gelegentlichen Widerspruch von Stokes veranlafst, unternahm Smithells neue Versuche zur Aufklärung der Frage. Im ersten Abschnitte der Arbeit wird das Leuchten der Flammen ohne feste Verbrennungsproducte behandelt, wie der Wasserstoff- und Kohlenoxydflamme. Von Wedgewood, Siemens und Hittorf ist nachgewiesen, dafs Gase, wie Wasserstoff, Stickstoff und Kohlenoxyd, durch Erhitzung auf 1500° und noch höhere Temperaturen in Porcellanröhren nicht zum Leuchten gebracht werden können. Besonders schlagend scheint ein Versuch von Siemens dies zu beweisen. Werden nämlich die Gase in einem Regenerativbrenner vor der Verbrennung vorgewärmt, so wird die Flamme trotz ihrer höheren Temperatur kleiner. Smithells weist aber nach, dafs, wenn auch die mittlere Temperatur der Flamme zu 1500 bis 3000° bestimmt wird, doch eine beträchtliche Menge der bei der Verbrennung entstehenden Gasmoleküle weit höher erhitzt sein kann und bei diesen viel höheren Temperaturgraden die Fähigkeit zu leuchten gewinnt. Die theoretisch zu berechnende Temperatur der Wasserstoffflamme beträgt nämlich etwa 6600°, die der Kohlenoxydflamme 7180° (mit Rücksicht auf die theilweise Dissociation des entstandenen Wassers und der Kohlensäure). Dafs Gase, wie Wasserstoff, Stickstoff, Kohlenoxyd, Kohlensäure und Wasser bei Temperaturen von 1500° noch nicht leuchtend werden, kann mit ihrer geringen Lichtabsorption und der damit in directer Beziehung stehenden geringen Emission zusammenhängen. Bei stärker absorbirenden Gasen (z. B. Joddampf) war eher eine Fähigkeit zu leuchten vorauszusehen und Smithells konnte diese in der That experimentell nachweisen, wenn Joddampf in ein noch nicht einmal zur Rothgluth erhitztes Glasrohr eingebracht wurde. Es scheint also nicht erwiesen zu sein, dafs chemische Vorgänge allein das Leuchten hervorrufen, vielmehr genügt schon eine hinreichende Erhitzung der Gase dazu. Der zweite Theil der Arbeit behandelt die Vorgänge in der leuchtenden Na-Flamme. Sowie Salze des Metalls in eine sauerstoffhaltige Flamme eingebracht werden, ertheilen sie dieser die bekannte Gelbfärbung, in der Chlorwasserstoffflamme (Wasserstoff in Chlor verbrennend oder umgekehrt) dagegen verschwindet die Färbung vollständig. Dasselbe gilt für die rothe Lithiumflamme. Es scheint also eine Zerlegung der Natriumsalze durch den Luftsauerstoff vorangehen zu müssen, doch ist es sehr schwer, über diese Reaction eine einwandsfreie Vermuthung aufzustellen. Vorzuziehen ist die Annahme von Arrhenius, der eine elektrolytische Dissociation der Na-Salze in der Flamme an-

nimmt, und die Entstehung der D-Linie den Schwingungen der freien Na-Atome zuschreibt. In der Salzsäureflamme würde die Dissociation durch den anwesenden theilweise dissociirten Chlorwasserstoff verhindert werden, das Leuchten der Ionen also aufhören müssen. Das Natriumoxydmolekül scheint ebenfalls Licht in der Flamme auszusenden und zwar ist ihm ein continuirliches Spectrum eigenthümlich, das bei der Verbrennung von metallischem Natrium oder bei der Erhitzung von Natriumdampf beobachtet wird, im Gegensatz zu dem einfachen Linienspectrum der Na-Ionen. Auch hier hat also die Annahme viel Wahrscheinlichkeit für sich, dafs nur die Erhitzung des Na-Dampfes und die dadurch bewirkte Spaltung des Moleküls die Lichtemission bedingt, nicht aber eine chemische Umsetzung der Salze mit der Luft oder dem Wasserdampf, wie von Pringsheim besonders behauptet wurde. *R.*

W. N. Hartley. Ueber die Veränderungen im Spectrum der Kohlenelektroden und über den Einflufs einer Substanz auf das Spectrum einer andern [1]). — Von Hartley und Adeney [2]) wurden einige Linien als zum Kohlespectrum gehörig aufgeführt, während Eder und Valenta dieselben dem Cyanspectrum zutheilen. Hiergegen wendet Hartley nun ein, dafs es ihm nicht gelungen ist, diese Linien im Cyanspectrum wieder zu finden, sowohl wenn Lösungen von Kaliumcyanid als auch von dem leicht zerfallenden Quecksilbercyanid auf die Kohleelektroden gebracht wurden. Andererseits wird das Kohlespectrum stark beeinflufst durch die Gegenwart anderer Elemente im Flammenbogen, so z. B. wenn die Elektroden mit Lösungen von Zink- oder Calciumchlorid angefeuchtet werden und zwar um so mehr, je concentrirter diese Lösungen sind. Auch die Atmosphäre, in welcher der Bogen sich bildet, ist von Einflufs. Die Linien des Kohlespectrums treten ganz verschieden stark hervor, je nachdem die umgebende Atmosphäre aus Luft, Kohlensäure oder Sauerstoff besteht. Die Thatsache, dafs die Linien eines Elementes durch die Gegenwart benachbarter Linien eines anderen Elementes verstärkt oder geschwächt werden, ist auch in anderen Fällen noch beobachtet. So zeigt das Spectrum der Oxy-hydrogenflamme nur zwei Serien des Wasserdampfspectrums. Dieses tritt jedoch sofort glänzend hervor, wenn eine Spur Schwefel in die Flamme gebracht wird, und zwar ist das nicht eine specifische Wirkung des Schwefels allein, sondern Magnesium und Calcium haben den gleichen Effect. Es ist also

---

[1]) Lond. R. Soc. Proc. 55, 344—349. — [2]) Daselbst 34, 429.

möglich, dafs durch die Gegenwart von Stickstoff einige Linien des Kohlespectrums sichtbar gemacht werden, die sonst unsichtbar bleiben und dafs umgekehrt einige Stickstofflinien erst bei Gegenwart des Kohlenstoffs hervortreten. Die fraglichen Linien brauchen durchaus nicht Cyanlinien zu sein, weil sie nur bei gleichzeitiger Gegenwart von Kohlenstoff und Stickstoff beobachtet werden. Es ist sogar sehr die Frage, ob es überhaupt ein specifisches Spectrum des Cyans giebt oder ob die bisher dafür angesehenen Linien nur neu hervorgerufene des Kohlenstoff- und Stickstoffspectrums sind. *R.*

H. Kayser und C. Runge. Beiträge zur Kenntnifs der Linienspectra[1]. — Rydberg[2]) hat durch Zusammenstellung seiner eigenen Beobachtungen mit solchen von Kayser und Runge die von letzteren in der Anordnung der Linien gefundenen Regelmäfsigkeiten in mehreren Fällen verbessert und vervollständigt und die Ueberzeugung ausgesprochen, dafs diese Gesetzmäfsigkeiten eine allgemeinere Gültigkeit haben, als sich auf Grund der bisherigen Beobachtungen nachweisen läfst. Kayser und Runge haben daher ihre photographischen Aufnahmen nochmals durchgeprüft und theilweise durch neue vervollständigt und dabei die Vermuthungen von Rydberg in den meisten Fällen bestätigt gefunden. Die von Rydberg berechnete neue Serie im Magnesiumspectrum glauben die Verfasser nicht annehmen zu sollen, da der Charakter der in Frage kommenden Linien der Zusammengehörigkeit zu derselben Serie zu sehr widerspricht. Auch wäre diese Serie ohne Analogon bei den verwandten Elementen. Die zweite Nebenserie des Strontiums ist von Rydberg mit auffallender Genauigkeit richtig vorausberechnet worden. Sie wurde bisher von den Verfassern übersehen, weil sie in die Cyanbande fällt, deren Auftreten beim Kohlebogen in der Luft nicht zu vermeiden ist. Die Anwendung von Kupferstäben an Stelle der Kohlen erwies sich als ungeeignet, doch konnte durch Ausschliefsen des Luftstickstoffs in einer Kohlensäureatmosphäre die Cyanbande so geschwächt werden, dafs die drei erwarteten Strontiumlinien genau an den berechneten Stellen hervortraten. Auch drei andere Triplets scheinen von Rydberg richtig angegeben zu sein, wenn auch die entsprechenden Linien nicht sehr scharf zu beobachten sind. Die Triplets der ersten Nebenserie bei den zweiwerthigen Metallen (Calcium, Strontium, Zink, Cadmium) wurden nachgeprüft und auch hier erwiesen sich Rydberg's Voraussagen meist

[1]) Ann. Phys. [2] 52, 114—118. — [2]) Daselbst 50, 625.

als richtig. Ob aber sämmtliche Triplets genau nach Rydberg's Angabe zusammengesetzt sind, mufs dahingestellt bleiben, da einige der geforderten Linien absolut unsichtbar blieben. *R.*

J. R. Rydberg. Beiträge zur Kenntnifs der Linienspectra[1]. — Die bisher erlangten Ergebnisse der Untersuchungen über den Bau der Linienspectra lassen erkennen, dafs die Linien, welche in die diffusen und scharfen Gruppen eingereiht worden sind, nur einen ziemlich unbedeutenden Theil der ganzen Anzahl der beobachteten Linien ausmachen. Zwar giebt es auch andere Linien, welche durch gewisse Beziehungen mit einander verbunden scheinen, doch sind diese bisher weder in Serien geordnet, noch kennt man ihre Beziehung zu den übrigen. Um für die Untersuchung dieser neuen Gruppen einige Grundlagen zu geben, untersucht Rydberg näher den Zusammenhang zweier nahe verwandter Spectra, des Calcium- und des Strontiumspectrums, die in den fraglichen Gebieten viele correspondirende Linien enthalten. Man kennt in diesen Spectren je eine isolirte Linie von bedeutender Stärke, eine Gruppe von Doppellinien und zwei weitere Gruppen von Triplets. Diese Gruppen werden von Rydberg in der Ordnung behandelt, die von der Gröfse der am Anfang jeder Gruppe nach den genauesten Messungen gegebenen Schwingungsdifferenzen bestimmt wird. Es finden sich bei Vergleichung der Gruppen mehrere Regelmäfsigkeiten, welche andeuten, dafs wir es mit den Theilen eines und desselben Systems von Schwingungen zu thun haben und die Möglichkeit in Aussicht stellen, alle Linien eines Spectrums in eine einzige Formel zusammen zu fassen im Gegensatz zur Ansicht von einer Mischung von Spectren, welche Molekülen von verschiedener Temperatur zugehören würden. Es ist demnach sehr wahrscheinlich, dafs es bei jedem Grundstoffe nur ein einziges Spectrum giebt, während die Intensitäten der Serien und der speciellen Linien mit der Temperatur und der Dichte des glühenden Gases in ähnlicher Weise wie die Obertöne eines Klanges wechseln können. Eine grofse Zahl der bisher noch nicht in Serien eingereihten Linien gehören den äufsersten Theilen des Spectrums an und es ist Anlafs zu der Vermuthung vorhanden, dafs die bisherigen Bestimmungen unvollständig sind, weil die zum vollständigen Hervortreten der Serien geeigneten Versuchsbedingungen noch nicht erreicht wurden. Von einer eingehenden Durchforschung der ultrarothen und ultravioletten Theile der Spectra glaubt Rydberg daher schätz-

[1]) Ann. Phys. [2] 52, 119—131.

bares Material zur Klärung der vorliegenden Frage erwarten zu sollen. Bei den Spectren von Calcium und Strontium im Besonderen dürften eine ganze Anzahl der bisher nicht eingeordneten Linien in Beziehung zu Linien des Magnesiumspectrums stehen und durch Vergleich mit diesem könnte die Erkenntnifs ihrer Gesetzmäfsigkeiten wohl gefördert werden. *R.*

H. Crew und R. Tatnall. Eine neue Methode zur Wiedergabe von Metallspectren [1]). — Die bisher erhaltenen Metallspectra sind entweder Funkenspectra oder solche von im Kohlenbogen verdampften Metallen. Im letzteren Falle ist die Ueberlagerung des Kohlenstoff- oder Cyanspectrums über die eigentlichen Metalllinien nicht zu vermeiden. Im ersten Falle fällt dieser Uebelstand zwar fort, doch konnte das Auftreten des Luftspectrums nicht immer vermieden werden. So lange nämlich die Metallelektroden frisch sind, leitet der entwickelte Metalldampf besser als die Luft und diese kommt nicht ins Glühen, erzeugt also kein Spectrum. Sobald aber die Elektroden sich mit einer Oxydschicht bedecken, nimmt die Bildung von Metalldämpfen ab und die Leitung der Elektricität geht mehr und mehr an die glühende Luft über, deren Linien dann im bis dahin reinen Metallspectrum auftreten. Crew und Tatnall versuchten die Elektroden durch eine besondere Anordnung vor der Abnutzung und Oxydation zu bewahren. Die eine Elektrode besteht aus einer schnell rotirenden Scheibe aus Metall, an deren Peripherie Stückchen des zu untersuchenden Metalls angebracht sind. Ihr gegenüber steht eine stiftförmige Elektrode, die durch ein Schraubengewinde gegen die Scheibe bewegt werden kann. Die Drehung der Scheibe wird durch einen kleinen Elektromotor besorgt. Gleichzeitig mit dem untersuchten Spectrum wird neben demselben zum Vergleich ein Eisenspectrum erzeugt, dessen Linien schon gut bekannt sind. Die für Zinn, Kupfer und Zink erhaltenen Linien werden in ausführlichen Tabellen angegeben. *R.*

H. Kayser und C. Runge. Ueber die Spectra von Zinn, Blei, Arsen, Antimon, Wismuth [2]). — Es wurden untersucht die Spectren einiger Elemente aus der vierten (Zinn, Blei) und der fünften Colonne (Arsen, Antimon, Wismuth) des periodischen Systems, die im Kohlebogen eine mäfsige Anzahl von Linien und charakteristische Gruppen aufweisen und daher geeignet sind, zur Auffindung von Gesetzmäfsigkeiten im Bau der Spectra zu dienen. Die Messungen wurden ausgeführt mittelst eines Row-

[1]) Phil. Mag. **38**, 378—386. — [2]) Ann. Phys. [2] 52, 93—113.

land'schen Concavgitters unter Zugrundelegung der Rowland'schen Normalen $D_1 = 5896,16$ und $D_2 = 5890,13$, sowie einiger daraus abgeleiteten Normalen. Die Tabellen der gefundenen Linien geben 1. deren Wellenlänge, 2. die derselben reciproke Schwingungszahl, 3. die mögliche Fehlergrenze, 4. Angaben über Stärke und Charakter der Linien, 5. Angaben über Beobachtung durch andere Forscher. Eine auffallende Thatsache ist auch hier bei allen Spectren hervorzuheben, dafs nämlich das Funkenspectrum von dem des Kohlebogens starke Abweichungen aufweist. Linien, die hier fehlen, treten dort stark hervor und umgekehrt. Der Vergleich der Spectra der zu derselben Colonne des periodischen Systems gehörigen Metalle läfst keine solche Regelmäfsigkeiten entdecken, wie sie bei den Elementen der ersten drei Colonnen nachgewiesen werden konnten. Es weist zwar ein jedes der Spectren auch die Eigenthümlichkeit auf, dafs eine gröfsere Gruppe von Linien sich mehrmals wiederholt in der Art, dafs man die Schwingungszahlen der einen Gruppe aus denen der anderen durch Hinzufügen einer Constanten findet. Aber die Linien ordnen sich nicht in Serien, wie bei den früher untersuchten Spectren. Auch giebt das Aussehen der Linien keinen Anhalt, wie sie etwa einander entsprechen. Man mufs sich deshalb damit begnügen, auf die Beziehungen zwischen den Schwingungszahlen hinzuweisen, die bei der Genauigkeit der Messungen nicht dem Zufall zugeschrieben werden können und durch eine spätere Theorie wohl ihre Erklärung finden werden. *R.*

W. N. Hartley. Flammenspectra bei hohen Temperaturen. Theil II. Das Spectrum von metallischem Mangan, Manganlegirungen und von manganhaltigen Verbindungen [1]). — Gelegentlich einer Untersuchung über das Spectrum der Bessemerflamme wurde Hartley dazu geführt, das Spectrum des Mangans und seiner Verbindungen festzustellen, besonders dasjenige des Mangans und das des Manganoxyds zu unterscheiden. Das metallische Mangan gewann er durch Elektrolyse von sorgfältig gereinigtem Manganchlorid, das Manganoxyd durch Ausfällen aus Kaliumpermanganatlösung mit Alkohol und Schwefelsäure oder mit Wasserstoffsuperoxyd. Von Legirungen und Verbindungen des Mangans wurden in den Bereich der Untersuchung gezogen: Spiegeleisen, Silicospiegel, Ferromangan, Werkzeugstahl, manganhaltiges schmiedbares Nickel. Das Ergebnifs der spectralen Messungen war, dafs die Spectra von reinem Mangan und von Manganoxyd im Wesent-

---

[1]) Lond. R. Soc. Proc. **56**, 192—193.

lichen übereinstimmen, in den Einzelheiten jedoch Differenzen aufweisen. Besonders charakteristisch ist, dafs eine Liniengruppe im violetten Theile des Spectrums beim Mangan aus zwei sehr nahe liegenden Banden, beim Oxyd dagegen aus einer einzigen Bande mit dunklem Centrum zu bestehen scheint. *R.*

A. de Gramont. Ueber die Funkenspectra einiger Mineralien [1]). — Die Eigenschaft einer grofsen Zahl von Mineralien, den elektrischen Strom, wenn auch schwach, zu leiten, legte den Gedanken nahe, Funkenspectra dieser Mineralien zu erhalten, indem sie selbst als Elektroden benutzt wurden. Kleine Stückchen derselben wurden in Platinzangen gefafst und in den Stromkreis einer Inductionsspule als Funkenstrecke einander gegenüber gestellt. Zur Erhöhung der Funkentemperatur diente eine neben die Funkenstrecke geschaltete Batterie Leydener Flaschen. Bei einigen Substanzen war das Leitvermögen zu gering. Dann erwies sich Befeuchten mit Salzsäure als zweckmäfsig, oder man liefs den Funken erst zwischen den Platinzangen überspringen und das Mineral dabei streifen. Die hierdurch erzeugte Erwärmung desselben rief oft die genügende Leitfähigkeit hervor. Die Funken wurden mit Hülfe eines gewöhnlichen Spectrometers analysirt, die Wellenlänge in Milliontel Millimetern nach der Aichungstabelle des Spectrometers bestimmt. Untersucht wurden eine Anzahl von Sulfiden, die sich durch besonders deutliche Spectra auszeichneten, ferner Selenide, reine Elemente und in dem zweiten Theile der Arbeit: Oxyde, Arsenite, Sulfarsenite, Antimonite und Sulfantimonite. Als auffallend hebt de Gramont hervor, dafs einige Mineralien von metallischem Aussehen sich als Nichtleiter erwiesen, wie Molybdänit, MoS_2, Acerdit, Mn_2O_3, H_2O, und Wolfram, $OWO_3.(Fe, Mn)$. Vielleicht blieb in diesen Fällen eine sichtbare Funkenerscheinung aber auch in Folge der sehr geringen Flüchtigkeit der Stoffe aus. *R.*

J. H. Kastle. Die Farbe von Salzen in Lösungen [2]). — Wenn die Farbe von Salzlösungen nur von der Farbe der Ionen und der undissociirten Salze abhinge, müfsten bei gleicher Verdünnung alle Kupfersalze gleichen Farbenton besitzen. Ihre Nüancen sind aber sehr verschieden, blau, blaugrün oder grün. Man könnte das darauf zurückführen, dafs die Ionen blau, die undissociirten Salze aber zum Theil grün seien. Dem steht entgegen, dafs die Kupfersalze im wasserfreien Zustande farblos sind. Auch die An-

[1]) Compt. rend. **118**, 591—594, 746—748. — [2]) Amer. Chem. J. **16**, 326—340.

nahme, dafs die Lösungen die undissociirten Moleküle in Form von Hydraten enthalten, genügt nicht zur Aufklärung der Anomalien. Bei den Ferrisalzen müfste die durch dieselbe Menge gelösten Eisens bewirkte Färbung um so intensiver werden, je verdünnter die Lösung ist, wenn nur die Ionen die Farbe der Ferrilösungen bedingen würden, da deren Menge ja mit der Verdünnung zunimmt. Nach Vernon[1]) wird aber die Farbe bei steigender Verdünnung heller. Der Verfasser glaubt, dafs die Farbe der Metallsalzlösungen sehr wesentlich durch den Grad der hydrolytischen Spaltung bedingt ist. Für eine solche spricht die saure Reaction der meisten Metallsalzlösungen. Die colloidal gelösten Hydroxyde haben verschiedene Färbungen, je nach der Anzahl von Wassermolekülen, die sie unter Bildung von Hydraten bilden. Die Abnahme der Farbe der Ferrisalze auf Zusatz starker Säuren, die Zunahme beim Erwärmen der Lösungen, die stärkere Färbung der Salze schwacher Säuren sind Gründe, die eine Rolle der Hydrolyse bei der Färbung sehr wahrscheinlich machen. *Bdl.*

Gaetano Magnanini. Die Hypothese der Färbung der Ionen[2]). — In seiner früheren Arbeit[3]) hat der Verfasser darauf hingewiesen, dafs die Resultate von Knoblauch[4]) nicht beweisen, dafs nur die Ionen die Farbe der Salzlösungen bedingen. Das Absorptionsvermögen von Lösungen von Kupfersulfat, Nickelsulfat und Kaliumpermanganat ist vom Dissociationsgrade unabhängig. Das beweist, dafs auch die Absorption zu berücksichtigen ist, die von dem undissociirten Theil der Moleküle herrührt. Bei Untersuchung der *Violursäure* und ihrer Salze in wässerigen Lösungen ergiebt sich nun, dafs zwar, entsprechend der Ostwald'schen Beobachtung, äquivalente Lösungen verschiedener Salze gleiche Intensität der Färbung besitzen, dafs aber die Färbung trotzdem nicht von den Ionen herrührt. Die freie Violursäure ist in einer $^1/_{256}$-Normal-Lösung zu 8 Proc. dissociirt. Sie zeigt aber bei Anwendung von basenfreiem Wasser als Lösungsmittel nicht den rosa Farbenton der Salzlösungen, die gleich viel Violurationen enthalten. Ferner wird die Färbung der Violuratlösungen nicht geändert, wenn man zu ihnen ein gleichioniges, farbloses Salz setzt, wenn man also z. B. Kaliumviolurat mit Kaliumnitrat versetzt, wiewohl dadurch die Dissociation des Violurats, also die Menge der Violurationen erheblich (?) herabgesetzt wird. Diese Umstände sind nicht als ein Beweis *gegen* die Dissociationstheorie

---

[1]) JB. f. 1892, S. 407. — [2]) Gazz. chim. ital. 24, I, 48—56. — [3]) JB. f. 1891, S. 262. — [4]) JB. f. 1891, S. 351.

anzusehen, sondern nur als Warnung, die Farbe der Lösungen zum Beweis *für* die Theorie heranzuziehen. *Bdl.*

J. M. Eder u. E. Valenta. Absorptionsspectren von farblosen und gefärbten Gläsern mit Berücksichtigung des Ultraviolett[1]). — Die im ersten Theile untersuchten farblosen Gläser waren von Schott in Jena in Platten von 1 cm und von 1 mm Stärke geliefert worden. Als Lichtquelle diente bei den Messungen der zwischen Elektroden aus einer Legirung von Blei, Zink und Cadmium überspringende elektrische Funken. Die durch Einschalten der Gläser erhaltenen Absorptionsspectra wurden auf Bromsilbergelatineplatten photographisch aufgenommen und sind der Arbeit auf einer Lichtdrucktafel beigegeben. Es wurden folgende Glassorten untersucht: gewöhnliches Silicat-Leicht-Flint, gewöhnliches Silicat-Flint, Baryt-Leicht-Flint, gewöhnliches Silicat-Crown, Crown mit hoher Dispersion, Leicht-Phosphat-Crown, gewöhnliches Zink-Silicat-Crown, Baryt-Silicat-Crown, englisches Hard-Crown. Am wenigsten durchlässig für ultraviolette Strahlen erwies sich von diesen Gläsern das gewöhnliche Silicat-Flint, besser waren Crownglas mit hoher Dispersion, sowie Zink- und Bor-Crownglas. Weitaus am durchlässigsten ist das Leicht-Phosphat-Crownglas, doch kann es, wie aus einem Vergleichsspectrum ersichtlich ist, dem Quarz noch nicht im Entferntesten an die Seite gestellt werden. Im Allgemeinen steigt die Absorption für ultraviolette Strahlen mit dem Bleigehalt der Gläser erheblich an. Auch die Kittungsmittel wurden in den Bereich der Untersuchung gezogen. Dickes Glycerin absorbirt fast gar kein Licht, jedenfalls läſst es dieselben Strahlen durch wie Quarz. Canadabalsam dagegen hat etwa dieselbe Absorption wie die besten Gläser. Er ist zum Kitten von Glaslinsen daher zulässig, bei Quarzlinsen würde er aber selbst bei $^1/_{10}$ mm Schichtdicke erheblich störend wirken. Die Frage, ob eine Quarzlinse in Folge ihrer höheren Transparenz für Ultraviolett einer optisch äquivalenten Glaslinse zu photographischen Zwecken nicht vorzuziehen ist, wurde von Eder und Valenta verneint. In dem bei den Aufnahmen meist in Frage kommenden diffusen Tageslichte ist der ultraviolette Theil der Strahlung nämlich so geschwächt, daſs er nicht mehr in Frage kommt, auſserdem wäre seine Wirkung nur gering auf die photographische Platte, deren maximale Empfindlichkeit im Hellblau liegt. Für praktische Zwecke sind also Linsen aus Crownglas durchaus genügend, Schwer-Flintglaslinsen dagegen können die photographische Wirksamkeit auf

---

[1]) Wien. Akad. Ber. 61, 285—295.

die Hälfte herabsetzen. Baryt-Leicht-Flintglas würde allenfalls noch zu gebrauchen sein. Im zweiten Theile der Arbeit werden die Absorptionsspectra von eigens für die Versuche hergestellten bunten Gläsern bekannter Zusammensetzung beschrieben. Die Aufnahmen geschahen in derselben Weise wie oben, nur wurden statt der gewöhnlichen orthochromatische Erythrosinplatten benutzt. Aus der grofsen Zahl der Einzelangaben sei hervorgehoben, dafs orangegelbes Silberüberfangglas gerade die auf Bromsilberplatten wirksamen Strahlen fortnimmt. Es ist also zu Dunkelkammerscheiben zu empfehlen. Das Gleiche gilt von dem braungelben Holzglas. Am besten ist eine Combination der beiden genannten Glassorten. Für rothe Dunkelkammerfenster ist das Kupferoxydulüberfangglas (Kupfer-Rubinglas) besonders zu empfehlen, dasselbe hat gewisse Vorzüge sogar vor dem Gold-Rubinglas. Die Untersuchung eines durch Versilbern einer Quarzplatte hergestellten undurchsichtigen Silberspiegels ergab das auffallende Resultat, dafs er für die gesammte ultraviolette Strahlung gut durchlässig war. Das Absorptionsspectrum zeigte unverkennbare Analogien mit dem des Silberglases. In ganz analoger Weise war die Absorption in einem dünnen, grün durchscheinenden Goldblättchen dieselbe wie in dem Gold-Rubinglase. Es liegt also nahe, die farbigen Gläser aufzufassen als Suspensionen der fein zertheilten Metalle im Glase. Ein Bleigehalt der farbigen Gläser bewirkte ausnahmslos eine Verschiebung des ganzen Absorptionsspectrums nach dem Roth hin. Dies steht im Einklang mit der Kundt'schen Regel, nach welcher die Absorption eines gelösten Stoffes um so mehr nach dem Roth verlegt wird, je gröfser die Brechbarkeit des Lösungsmittels ist. *R.*

Optisches Brechungsvermögen.

A. E. Tutton. Ueber eine Vorrichtung zur Erzeugung von monochromatischem Licht beliebiger Wellenlängen und ihre Verwendung bei krystalloptischen Untersuchungen[1]). — Das Instrument ist eine Abänderung des von Abney[2]) beschriebenen. Die hauptsächlichen Unterschiede liegen in der Anwendung eines festen statt des beweglichen Spaltes, eines drehbaren statt des feststehenden Dispersionsapparates, der eine genaue Einstellung zum Durchgang monochromatischen Lichtes möglich macht, und in der Art und Weise, die linienförmige Lichtquelle am Austritts-

[1]) Lond. R. Soc. Proc. 55, 111—113. — [2]) Phil. Mag. 20, 172.

spalt zu verwenden. Anstatt dieselbe auf einen undurchsichtigen weifsen Schirm zu richten, wird das Licht gleichmäfsig auf das ganze Gesichtsfeld zerstreut. Der Apparat ist zunächst construirt zur Beleuchtung des Axialwinkel-Polarisationsgoniometers, des Spectrometers, Stauroskopes, Mikroskopes u. s. w., doch dürfte eine ausgedehntere Anwendung leicht möglich sein. *R.*

Féry. Refractometer mit heizbarem Hohlprisma. Anwendung auf die Untersuchung von aliphatischen Verbindungen [1]). — Der Einflufs der Temperatur auf das Brechungsvermögen der Flüssigkeiten ist bekanntlich recht bedeutend. Beim Schwefelkohlenstoff beträgt die Aenderung des Brechungsexponenten $^{1}/_{1000}$ für 1° Temperaturzunahme. Bei einigermafsen genauen Messungen ist also eine Regulirung der Temperatur absolut nothwendig, besonders wenn die Bestimmungen des Brechungsvermögens sich auf bestimmte Wärmegrade beziehen sollen. Féry hat einen Apparat construirt, dessen brechendes Prisma in einen planparallelen Trog eingesetzt ist, den entweder gewärmtes Wasser oder gekühlter Alkohol in constantem Strome durchläuft. Die Seitenwände des Hohlprismas sind Segmente von Planconvexlinsen mit grofsem Krönungsradius. Durch eine Berechnung wird der Nachweis geliefert, dafs die Einschaltung des Heiztroges die schliefsliche Ablenkung der Strahlen nicht beeinflufst. Von Anwendungen auf die Untersuchung aliphatischer Verbindungen ist in der vorliegenden Arbeit nichts zu finden. *R.*

T. H. Littlewood. Methode zur Bestimmung des Brechungsexponenten nicht homogener Flüssigkeiten [2]). — Die Flüssigkeit wird in einem Glasgefäfse — etwa einem Becherglase — aufgestellt. In dieselbe taucht eine vertical gestellte lange Scala mit Centimetertheilung ein. Etwa drei Fufs davon entfernt befindet sich ein Fernrohr mit festem Fadenkreuz, das so montirt ist, dafs es bei gleich bleibender Neigung nach unten eine mefsbare Horizontalverschiebung gegen das Becherglas zuläfst. Es werden die Horizontalverschiebungen festgestellt, die erforderlich sind, um das Fadenkreuz auf zwei Punkte der Scala aufserhalb der Flüssigkeit und auf zwei Punkte innerhalb derselben einzustellen. Aus diesen Daten ist dann das Brechungsvermögen der Flüssigkeit gegen Luft zu berechnen. Das Verfahren ist auch anwendbar, wenn die Flüssigkeit aus mehreren Schichten mit wechselndem Brechungsvermögen besteht. *R.*

J. F. Eykman. Refractometrische Untersuchungen [3]). — Eyk-

---

[1]) Compt. rend. **119**, 332—334. — [2]) Phil. Mag. **37**, 467—470. — [3]) Rec. trav. chim. Pays-Bas **13**, 13—33.

man giebt eine ausführliche Beschreibung der Apparate, deren er sich bei einer früheren Untersuchung[1]) bedient hat, um die Brechungsexponenten und die Dichte einer grofsen Anzahl von Substanzen bei höheren Temperaturen (bis 140°) zu bestimmen, und die besonders auf das Arbeiten mit kleinen Substanzmengen eingerichtet sind. Das Brechungsvermögen wurde mittelst Refractometer gemessen; die gewöhnliche Methode, das Minimum der Ablenkung zu beobachten, wurde aber durch eine andere ersetzt, die weniger Winkelablesungen, dafür aber mehr nachträgliche Rechnung erforderte. Das Fernrohr wurde fest eingestellt und statt dessen das Prisma gedreht, wodurch es möglich war, die sonst im Heizbade anzubringenden breiten Schlitze stark zu verkleinern. Als Heizflüssigkeiten dienten Aethyläther, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Toluol u. s. w., als Wärmequelle eine kleine Spirituslampe. Das erforderliche monochromatische Licht lieferte eine Geifslerröhre mit Wasserstoff. Dieselbe war dicht vor dem Spalt festgeklemmt und ihre Rückseite war mit schwarzem Lack überzogen. Das Tageslicht wurde auf diese Weise ausgeschlossen und die Beobachtungen brauchten nicht im Dunkelzimmer gemacht zu werden. Die Dichtebestimmungen wurden in bekannter Weise mit dem Pyknometer ausgeführt, das durch Auswaschen mit Salzsäure, Wasser, Alkohol und Benzol jedesmal sorgfältig gereinigt wurde. Die Temperaturen, bei welchen das Pyknometer gefüllt wurde, mufsten die gleichen sein wie bei der Messung des Brechungsvermögens und es wurden daher dieselben Heizbäder benutzt. Trotzdem waren geringe Temperaturdifferenzen (bis zu 2°) nicht zu vermeiden, die eine Correction der Dichtezahlen nöthig machten. Die hierzu erforderlichen Ausdehnungscoëfficienten berechnete Eykman annäherungsweise aus dem Vergleich mit den Coëfficienten chemisch analoger Verbindungen. Einige thatsächliche Bestimmungen zeigten, dafs die so gefundenen Werthe genügende Genauigkeit besafsen. Den Einflufs der bei den einzelnen Messungen unvermeidlichen Fehler auf die schliefslich gefundene Molekularrefraction schätzt Eykman wie folgt in Tausendsteln des Werthes:

Einstellung des Fernrohres	0,1
Ausrechnung des Ablenkungswinkels	0,2
Berechnung des brechenden Winkels	0,4
Dichtebestimmung	0,2
Temperaturdifferenz bei Bestimmung der Brechung und der Dichte	0,15
In Summa also	1,05 Tausendstel

[1]) JB. f. 1893, S. 41 u. 1755.

Gröfsere Fehler kann die Unreinheit der untersuchten Stoffe mit sich bringen, doch wurde zur Reinigung derselben die gröfstmögliche Sorgfalt aufgewendet. Ein dazu construirter Fractionirungsapparat wird besonders beschrieben. *R.*

W. F. Edwards. Neue Formel für die specifische und die Molekularrefraction[1]). — In einer Abhandlung, die nur eine vorläufige Mittheilung darstellen soll, schlägt Edwards zum Ersatz der Formeln von Gladstone-Dale und von Lorenz und Lorentz einen neuen Ausdruck für die specifische Refraction vor:

$$\frac{(n-1)}{n}\frac{1}{d},$$

wo n den Brechungsindex, d die Dichte der Substanz bedeutet. Die hieraus berechnete Molekularrefraction:

$$\frac{(n-1)}{n}\frac{M}{d}$$

soll ebenfalls nach dem Gesetze von Landolt additiv aus constanten Atomrefractionen zu berechnen sein. Die specifische Refraction nach Edwards ist von der Temperatur nicht unabhängig, sie nimmt im Allgemeinen mit derselben zu. Auch beim Uebergang aus einem Aggregatzustand in den anderen bleibt sie nicht constant (wie z. B. die Formel von Lorenz-Lorentz). Die unter Zuhülfenahme der Edwards'schen Formel nach der Mischungsregel berechneten specifischen Refractionen der Lösungen von Glycerin, Essigsäure, Ammoniak, Salzsäure und Alkohol stimmen mit den experimentell gefundenen Werthen ziemlich überein. Die Brauchbarkeit der Formel für die Berechnung der Molekularrefraction aus der Summe der Atomrefractionen prüft Edwards nur an den Werthen, die für Homologe mit der Differenz CH_2 erhalten werden. Im Allgemeinen ist der einer Zunahme um CH_2 entsprechende Betrag gut constant, er schwankt von 5,11 bis 5,33. Unter Einführung des Mittelwerthes 5,29 ist der Fehler bei Berechnung der Molekularrefraction nur 1,7 Proc., während derselbe bei Anwendung der Formel von Lorenz und Lorentz 2,85 Proc. und bei der Formel von Gladstone und Dale noch mehr beträgt. Eine weitere Prüfung des neuen Ausdruckes wird in Aussicht gestellt. *R.*

J. Verschaffelt. Anwendung des Refractometers zur Untersuchung chemischer Reactionen[2]). — Um durch Untersuchung der Brechungsindices zu erkennen, ob beim Zusammengiefsen

---

[1]) Amer. Chem. J. 16, 625—634. — [2]) Belg. Acad. Bull. [3] 27, 49—68.

wässeriger Lösungen von zwei Stoffen eine Reaction eintritt, stellte sich der Verfasser durch geeignete Verdünnung zwei Lösungen der zu prüfenden Substanzen her, die gleiche Brechungsindices besitzen. Indem er die Lösungen im Gefäfs des Pulfrich'schen Refractometers in verschiedenen Verhältnissen vermischte, stellte er fest, ob dabei eine Aenderung des Brechungsindex eintritt und wie grofs sie ist. Eine Erhöhung des Brechungsindex konnte aufser durch eine chemische Reaction auch durch die Contraction verursacht sein. Eine Erniedrigung deutet immer auf chemische Reaction. (Dafs auch eine Dilatation bei blofser Mischung eintreten kann, hat der Verfasser nicht berücksichtigt.) Werden zwei Salze vermischt, so mufs nach dem Valson'schen Gesetz der Moduln der Brechungsindex unverändert bleiben. Nur bei concentrirten Lösungen beobachtete der Verfasser zuweilen eine Zunahme der Brechung, z. B. bei der Mischung von Lithiumchlorid mit Calciumnitrat. Wenn sich durch die Mischung aus Chlorammonium oder Ammoniumsulfat Ammoniumcarbonat oder Ammoniumnitrat bildet, findet eine Abnahme des Brechungsindex statt, die der Verfasser auch bei dem Nitrat auf die Spaltung in Säure und Base zurückführt. Starke Basen geben bei der Mischung mit Salzen nur dann eine Aenderung der Brechung und zwar eine beträchtliche Abnahme, wenn sich freies Ammoniak bildet. Starke Säuren wirken auf Salze anderer starker Säuren ohne Aenderung des Brechungsindex ein, während bei der Einwirkung starker Säuren auf Salze schwacher Säuren der Brechungsindex erheblich erniedrigt wird. Auch bei der Einwirkung von Natriumsulfat auf Salpetersäure wird die Brechung erniedrigt, was der Verfasser auf die Bildung von saurem Sulfat zurückführt. Bei dem Zusatz von Kalilauge zu Salpetersäure zeigt der Brechungsindex ein Minimum, wenn Neutralisation erreicht ist. Minder scharf ist das Minimum bei der Vermischung von Natronlauge mit Schwefelsäure, da hier die Bildung des sauren Salzes sich bemerklich macht. Noch mehr tritt das bei der Vermischung von Kalilauge mit Phosphorsäure hervor. Die Bildung des sauren Sulfats ist an den Brechungsindices auch beim Vermischen von Natriumsulfat mit Schwefelsäure zu erkennen. Doch tritt das Minimum erst ein, wenn mehr als 1 Mol. Säure mit 1 Mol. Salz vermischt ist. Die Menge des sauren Salzes nimmt zu bei Zunahme der Menge des neutralen Salzes oder der Säure; doch ist, wie schon Bouty fand, ein Ueberschufs des neutralen Salzes der Bildung des sauren Salzes günstiger, als ein Ueberschufs der Säure. *Bdl.*

R. Nasini und G. Carrara. Ueber das Brechungsvermögen des Sauerstoffs, des Schwefels und des Stickstoffs in heterocyklischen Kernen[1]). — Weil das Thiophen eine auffallend niedrige Molekularrefraction besitzt, wie schon seit längerer Zeit durch Nasini und Skala[2]) festgestellt wurde, unternehmen es Nasini und Carrara, eine Anzahl ähnlicher ringförmiger Verbindungen darauf hin zu untersuchen, ob ihre Molekularrefraction sich additiv aus den Atomrefractionen der Elemente nach der Brühl'schen Regel berechnen läfst oder nicht. Sie bestimmten das Brechungsvermögen von Furan, Pyrrol, Thiophen, Pyridin, Picolin, Chinolin, Isochinolin, Piperidin, Coniin, Pyrazol und einigen Derivaten derselben. Fast überall zeigten sich die experimentell gefundenen Molekularrefractionen kleiner als die additiv aus den Atomrefractionen berechneten, um so mehr, je einfacher die Verbindungen zusammengesetzt waren. Bei den höheren Homologen der letzteren pflegt die Abweichung geringer zu werden, bei vollständiger Hydrirung der Kerne verschwindet sie ganz. Die phenylsubstituirten Derivate des Pyrazols zeigen allein das entgegengesetzte Verhalten, indem hier die gefundene Refraction gröfser ist, als die berechnete. Es scheint, dafs der Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff hier als höherwerthige Elemente mit ungesättigten Bindungen aufzufassen sind. Beim Eintritt von Seitenketten oder beim gleichzeitigen Vorhandensein mehrerer Stickstoffatome in demselben Ringe tritt eine Sättigung der freien Valenzen und damit eine Herabsetzung des brechungsvermehrenden Einflusses derselben ein. In ähnlicher Weise dürfte auch die von Carrara[3]) nachgewiesene Erscheinung ihre Erklärung finden, dafs nämlich durch Eintritt von Halogenen in Körper mit offener Kette der brechungsvermehrende Einflufs der vorhandenen Doppelbindungen geändert wird. *R.*

J. Zoppellari. Die Atomrefraction des Selens[4]). — Für die Atomrefraction des Selens wird umstehende Tabelle aufgestellt. Die unter n resp. n^2 angeführten Zahlen gelten für die n- resp. n^2-Formel. Die Procentgehalte beziehen sich auf wässerige Lösungen. Zunächst ist zu bemerken, dafs die Abweichung der einzelnen Werthe eine geringere ist unter Benutzung der n^2-Formel als bei der n-Formel. Vergleichen wir die analogen Zahlen für die verschiedenen Selenverbindungen, so ergiebt sich, dafs, wie überall, so auch hier, die Atomrefraction in den organischen Ver-

[1]) Gazz. chim. ital. 24, I, 256—290. — [2]) JB. f. 1886, S. 294 ff. — [3]) JB. f. 1893, S. 41. — [4]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 3, II, 330—338; Gazz. chim. ital. 24, II, 396—407.

bindungen gröfser ist als in den Sauerstoffderivaten. Dafs die Refraction im Aethylselenid kleiner ist als im Diselenid, steht im Einklang mit der auch sonst beobachteten Regel, dafs die Anhäufung eines Elementes im Molekül dessen Einflufs auf das Brechungsvermögen erhöht. Die Verschiedenheiten der einzelnen Refractionen sind ganz analog den bei den entsprechenden Schwefelverbindungen beobachteten, nur sind die Differenzen hier nicht so stark ausgeprägt. Dies ist wohl dem höheren Molekulargewicht des Selens und seinem mehr metallischen Charakter zuzuschreiben. Beim Tellur müfste diese Abflachung der Unterschiede noch bemerklicher sein, was der Verfasser in einer weiteren Untersuchung zu prüfen verspricht.

	Linie $H\alpha$		Linie D	
	n	n^2	n	n^2
Selen, fest	30,36	11,77	—	—
Aethylselenid, $Se(C_2H_5)_2$	19,70	10,93	19,56	10,94
Aethyldiselenid, $Se_2(C_2H_5)_2$	21,45	11,73	21,57	11,82
Selenoxen, SeC_6H_8	18,81	10,94	19,33	11,18
Selensäure, H_2SeO_4, 41,8112 Proc.	15,85	8,87	16,25	9,22
" " 27,334 "	15,64	8,74	15,85	9,00
Selenige Säure, H_2SeO_3, 22,9711 Proc.	15,67	8,92	15,95	9,12
" " " 30,593 "	15,90	8,91	16,09	9,19
Kaliumselenocyanid, SeCNK, 32,7722 Proc.	25,49	15,34	25,79	15,50
" " 43,5497 "	25,00	14,84	25,30	15,04

R.

F. Zecchini. Ueber das Brechungsvermögen des Phosphors. III. Das Brechungsvermögen einiger organischer Phosphorverbindungen [1]). — Es wurde experimentell bestimmt die Dichte einiger organischer Phosphorverbindungen, sowie deren Brechungsvermögen für die α-Wasserstofflinie und die D-Linie. Aus diesen Daten wurde berechnet die Molekularrefraction der Substanzen und die Atomrefraction des darin enthaltenen Phosphors unter Benutzung sowohl der n^2- wie der n-Formel. Die folgende Tabelle giebt die für die Atomrefraction des Phosphors erhaltenen Werthe wieder, die sich auf die D-Linie und die n-Formel beziehen.

Phosphenylchlorür, $P(C_6H_5)Cl_2$	17,47
Triphenylphosphin, $P(C_6H_5)_3$	26,16
Triäthylphosphorigsäureäther, $P(C_2H_5O)_3$	5,08
Triäthylphosphorsäureäther, $PO(C_2H_5O)_3$	7,50
Oxyäthylphosphorigsäurechlorür, $P(C_2H_5O)Cl_2$	14,10
Phosphenylsäure, $P(C_6H_5)O(OH)_2$	5,07.

[1]) Gazz. chim. ital. 24, I, 34—42.

In den Verbindungen, welche die Phenylgruppe enthalten, mit Ausnahme der Phosphenylsäure, ist die Atomrefraction des Phosphors sehr hoch, am höchsten im Triphenylphosphin, in welchem sie von allen bis jetzt bekannten Fällen den gröfsten Betrag besitzt, denn auch im Phosphordijodid erreicht sie nur den Werth 24,12. Diese Thatsache ist analog der früher von Zecchini[1]) gemachten Beobachtung, dafs der Stickstoff im Anilin die Atomrefraction 6,90, im Triphenylamin dagegen 18,81 besitzt. Auch im Phosphortrichlorid, PCl_3, wird die Atomrefraction des Phosphors (14,89) durch den Eintritt der Phenylgruppe bis auf 17,47 (Phosphenylchlorür) gesteigert, während der Eintritt der Oxäthylgruppe dieselbe sogar bis auf 14,10 herabsetzt (Oxäthylphosphorigsäurechlorür). Besonders hervorzuheben ist noch, dafs die Differenz der Atomrefractionen des Phosphors in den beiden Aethern 7,50 — 5,08 = 2,42 beträgt, in den entsprechenden beiden Säuren aber 5,94 — 4,08 = 1,86 und zwar im umgekehrten Sinne. Der Schlufs liegt nahe, dafs einer der beiden Aether sich nicht normal verhält und durch Berechnung der Molekularrefractionen und Vergleich derselben mit denjenigen von Salzen beider Säuren kommt Zecchini zu dem Schlufs, dafs der Triäthylphosphorigsäureäther der anomale ist. *R.*

R. Nasini u. F. Anderlini. Ueber das Brechungsvermögen der carbonylhaltigen Verbindungen[2]). — Nasini und Mond[3]) fanden, dafs dem Nickeltetracarbonyl ein aufsergewöhnlich hohes Brechungsvermögen zukommt. Wenn man für das Carbonyl dieselbe Atomrefraction einsetzt, die es im Kohlenoxyd besitzt, so mufs dem Nickel bei Berechnung der Molekularrefraction eine doppelt so grofse Atomrefraction zugeschrieben werden, als in seinen salzartigen Verbindungen und als im metallischen Zustande [nach Beobachtungen von Du Bois und Rubens[4])]. Sie glaubten, dafs das Nickelatom im Tetracarbonyl achtwerthig auftritt und dafs diese Erhöhung der Valenz die Erhöhung des Brechungsvermögens bedinge. Gladstone[5]) fand beim Eisenpentacarbonyl ganz analoge Brechungsverhältnisse vor. Er glaubt jedoch, dafs die Anomalie nicht in einer Zehnwerthigkeit des Eisens, sondern in einer besonderen ringförmigen Gruppirung der Carbonylgruppen begründet sei. Perkin[6]) fand weiterhin, dafs auch dem Zink im Zinkäthyl das doppelte Refractionsäquivalent zukommt wie in den

---

[1]) Accad. dei Lincei Rend. [2] 1, I, 491; Gazz. chim. ital. 23, II, 42. — [2]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 3, I, 49—58; Gazz. chim. ital. 24, I, 157—169. — [3]) JB. f. 1891, S. 538. — [4]) JB. f. 1890, S. 384. — [5]) JB. f. 1893, S. 42. — [6]) Proc. Chem. Soc. 121, 63.

Zinksalzen und sieht den Grund hierfür darin, dafs Zinkäthyl im freien Zustande, die Salze dagegen stets in Lösung untersucht wurden. Um zwischen diesen verschiedenen Hypothesen zu unterscheiden, untersuchten Nasini und Anderlini das Brechungsvermögen einer Reihe von Carbonylverbindungen. Beim Diacetyl, $CH_3.CO.CO.CH_3$, und Dipropionyl, $CH_3.CH_2.CO.CO.CH_2.CH_3$, sowie auch bei den ringförmig geschlossenen Verbindungen: Chinon:

$$OC<{CH=CH \atop CH=CH}>CO,$$

Tetrachlortetraketohexamethylen:

$$Cl_2C<{CO-CO \atop CO-CO}>CCl_2$$

und Dichlordibromtetraketohexamethylen:

$$ClBrC<{CO-CO \atop CO-CO}>CClBr,$$

war gute Uebereinstimmung zwischen berechneten und gefundenen Werthen sowohl für die n-Formel wie auch für die n^2-Formel der Molekularrefraction, ohne dafs ungewöhnliche Werthe für die CO-Gruppe eingesetzt zu werden brauchten. Für die Leukonsäure, $C_5O_5.5H_2O$, sind zwei Constitutionsformeln möglich, entweder

$$OC\langle{CO-CO \atop CO-CO}+5H_2O \quad \text{oder} \quad (OH)_2C\langle{C(OH)_2-C(OH)_2 \atop C(OH)_2-C(OH)_2}.$$

Das molekulare Brechungsvermögen konnte unter Annahme der Hydroxylformel mit den Beobachtungen übereinstimmend berechnet werden. Die Ketonformel hätte beim Eintritt der $5H_2O$ mit der Molekularrefraction des Wassers einen aufsergewöhnlich niedrigen Werth für die CO-Gruppe erforderlich gemacht. Im krokronsauren Kalium:

$$CO\langle{KCO-OC \atop CO-COK} \quad \text{oder} \quad CO\langle{CO-COK \atop CO-COK},$$

ist der beobachtete Werth wieder viel zu hoch, so dafs bei normalem Werthe für die CO-Gruppe die Atomrefraction des Kaliums anomal hoch ausfiele. Es hat also den Anschein, als ob nicht die ringförmige Schliefsung der Ketogruppen, sondern der Zusammentritt derselben mit Metallen stets eine besondere Erhöhung der Molekularrefraction zur Folge hat, da auch an eine Valenzvermehrung des Metalls im Falle des Kaliumkrokonats wohl nicht zu denken ist. Die Perkin'sche Annahme ist gleichfalls unzutreffend, da das Kaliumkrokonat in wässeriger Lösung untersucht wurde. *R.*

A. **Ghira**. Atomrefractionen einiger Elemente [1]). — Für die Atomrefraction einiger Elemente haben sich theilweise sehr erheblich von einander abweichende Werthe ergeben. Es scheint oft, als wenn die Atomrefraction innig verbunden sei mit der Sättigungscapacität des Elementes und dafs, wenn die Art der Bindung die gleiche bleibt, den übrigen in das Molekül eintretenden Atomen kein Einflufs zukäme. In anderen Fällen macht ein solcher sich unverkennbar geltend. Theoretische Betrachtungen scheinen vorläufig noch verfrüht und darum hat Ghira es unternommen, zunächst das experimentelle Material zu vermehren. I. *Quecksilber*. Von Gladstone [2]) sind folgende Werthe für die Atomrefraction (n-Formel, A-Linie) gefunden:

Dichlorid in Wasser	19,8
„ „ Alkohol	14,2
Mercurinitrat	20,8
Mercuricyanid	16,0
Calomel, krystallisirt	22,0
Quecksilbermethyl	22,7

Ghira fand weiter:

Dimethyl, $Hg(CH_3)_2$	23,29
Diäthyl, $Hg(C_2H_5)_2$	23,97
Diphenyl, $Hg(C_6H_5)_2$	26,80
Mercuronitrat, $HgNO_3$	20,72

Die beiden Werthe für Dimethyl und Diäthyl stimmen gut überein, der Werth für Diphenyl ist, wie zu erwarten war, etwas höher. Auffallend niedrig ist der Werth in den Salzlösungen, wo nur geringe Dissociation des Salzes eintritt, nämlich beim $HgCl_2$ in Alkohol und beim $HgCy_2$. Die dissociirten Salze $HgCl_2$ in Wasser, $Hg(NO_3)_2$ und $HgNO_3$ geben höhere und nahezu gleiche Werthe. Einen Einflufs der Dissociation hier zu vermuthen, liegt nahe, doch mufs bemerkt werden, dafs bei den organischen Verbindungen und beim krystallisirten Calomel, wo von Dissociation keine Rede sein kann, die Werthe noch höhere sind. II. *Antimon* (n-Formel, A-Linie).

Gladstone [3]) fand im Trichlorid	31,8
„ „ Pentachlorid	24,5
Haagen [4]) „ „ „	25,61

Ghira fand im Trichlorid für verschieden concentrirte wässerige Lösungen 23,69 und 25,27. Die Atomrefraction scheint mit

[1]) Accad. dei Lincei Rend. [3] **3**, I, 297—300, 332—338; Gazz. chim. ital. **24**, I, 309—334. — [2]) Phil. Trans. **16**, I, 9. — [3]) Daselbst. — [4]) Ann. Phys. [1] **126**, 117.

der Concentration anzusteigen. Die von Gladstone für das Trichlorid gefundene Zahl ist offenbar zu hoch. Die Refraction ist also die gleiche für das dreiwerthige wie für das fünfwerthige Antimon, was auch mit den von Zecchini[1]) am Phosphortrichlorid und -pentachlorid gemachten Beobachtungen übereinstimmt. Die Atomrefraction im Triphenylstibin, $Sb(C_6H_5)_3$, ist, wie zu erwarten war, etwas höher, nämlich 31,51. Aehnliches fand Zecchini bei der analogen Phosphorverbindung. In drei verschieden concentrirten Lösungen von Triphenylstibinchlorid, $Sb(C_6H_5)_3.Cl_2$, fand Ghira 33,24, 31,61, 29,25 und zwar nimmt der Werth mit steigender Concentration hier ab. Bei kleinen Concentrationen nähert der Werth sich demjenigen im Triphenylstibin, in gröfseren dem im Chlorid bestimmten. III. *Blei* (n-Formel, A-Linie). Gladstone[2]) fand im Bleinitrat und Acetat die Atomrefraction 24,3. Ghira im Bleiacetat 23,04, im Tetraäthyl, $Pb(C_2H_5)_4$, 33,75. IV. *Zinn* (n-Formel, A-Linie). Die Gladstone-schen Werthe[3]) aus Zinntetraäthyl und aus Tetrachlorid (18,1) und aus Dichlorür in wässeriger Lösung (28,9) weichen stark von einander ab. Ghira fand beim Zinnchlorür 29,98, beim Tetramethyl 35,72, beim Tetraäthyl 26,36. Die Atomrefraction des Zinns ist also, wie gewöhnlich in den organischen Verbindungen, zu hoch. Ghira weist ferner besonders darauf hin, dafs die Atomrefraction im Dichlorür so viel höher ist als im Tetrachlorid, was bei anderen Metalloiden (z. B. Phosphor) nicht der Fall ist. Dies Verhalten nähert das Zinn dem Kohlenstoff, der im Perchloräthylen, C_2Cl_4, eine höhere Refraction besitzt als im Tetrachlorid, CCl_4. *R.*

A. Ghira. Brechungsvermögen organometallischer Verbindungen[4]). — Nach Beobachtungen von Bleekrode[5]) berechnet Ghira die Atomrefraction des Zinks (n-Formel, D-Linie) im Zinkmethyl zu 15,01, im Zinkäthyl 16,87 und nach einer Messung von Gladstone[6]) im Zinkäthyl 15,9. Schon Gladstone weist auf den grofsen Unterschied dieser Zahl und der in Salzen gültigen (9,8) hin. Ghira hat bei seinen eigenen Untersuchungen (s. vorstehendes Referat) ebenfalls gefunden, dafs den Metallen in organischen Verbindungen stets höhere Atomrefractionen zukommen. Der von Perkin[7]) hierfür angenommene Grund, dafs nämlich die Salze stets in Lösung, die organometallischen Ver-

[1]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 1, II, 433; JB. f. 1892, S. 480. — [2]) Phil. Trans. 16, I, 9. — [3]) JB. f. 1891, S. 338 ff. — [4]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 3, I, 391—393; Gazz. chim. ital. 24, I, 324—327. — [5]) JB. f. 1884, S. 284. — [6]) JB. f. 1891, S. 338. — [7]) JB. f. 1892, S. 481.

bindungen aber im freien Zustande untersucht wurden, ist nicht stichhaltig. Erstens ist der Unterschied stets gering, wenn dieselbe Substanz in beiden Zuständen untersucht wird, zweitens bleiben in beiden Zuständen dieselben Differenzen bestehen zwischen den Refractionen in den Chloriden und den organometallischen Verbindungen. Die Thatsache einer Erhöhung der Atomrefraction in den letzteren kann einiges Licht werfen auf die von Nasini und Anderlini[1]) beobachteten anomal hohen Werthe in den Carbonylverbindungen der Metalle. *R.*

W. Hallwachs. Ueber Lichtbrechung und Dichte verdünnter Lösungen[2]). — Frühere Untersuchungen des Verfassers[3]) hatten ergeben, dafs die molekulare Lichtbrechung von Elektrolyten bei der Verdünnung erheblich zunimmt. Um aus den Brechungscoëfficienten das Brechungsvermögen zu berechnen, braucht man die Kenntnifs der Dichten der Lösungen. Nachdem diese von Kohlrausch und Hallwachs[4]) bestimmt worden sind, ergiebt sich, dafs die Brechungsvermögen sich mit der Verdünnung nur wenig ändern und dafs die Aenderungen der molekularen Brechungsdifferenzen von der Aenderung der Dichten herrühren. Nur in diesen, nicht im Brechungsvermögen zeigt sich also der Einflufs der elektrolytischen Dissociation. Die in Lösungen untersuchten Stoffe waren: Essigsäure, Weinsäure, Rohrzucker, Schwefelsäure, Salzsäure, Chlornatrium, Magnesiumsulfat, Zinksulfat, Natriumcarbonat, Kupfersulfat. *Bdl.*

J. Verschaffelt. Brechungsindices von Mischungen von Wasser und Alkoholen mit Fettsäuren[5]). — Die Brechungsindices beziehen sich auf Natriumlicht bei 20°. Für Gemische mit Wasser wurde beobachtet:

Buttersäure			*Valeriansäure*		
Vol.-Proc.	Gew.-Proc.	*n*	Vol.-Proc.	Gew.-Proc.	*n*
100	100	1,398 32	100	100	1,403 41
98	97,65	1,398 92	98	97,79	1,403 81
96	95,85	1,399 03	96	95,80	1,403 77
94	93,97	1,398 95	—	—	—

Wie in wässerigen Lösungen der niederen Fettsäuren, mit Ausnahme der Ameisensäure, nach Landolt, tritt auch hier ein

[1]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 3, I, 49; dieser JB., S. 159. — [2]) Ann. Phys. [2] 53, 1—13. — [3]) JB. f. 1892, S. 476. — [4]) JB. f. 1893, S. 60. — [5]) Belg. Acad. Bull. [3] 27, 69—84.

Maximum des Brechungsindex ein. Je höher der Alkohol ist, bei um so höherer Säureconcentration liegt das Maximum. Ein Maximum zeigen auch die Mischungen aus *Propionsäure* und *Propylalkohol*, sowie aus *Isobuttersäure* und *Isobutylalkohol*, nicht aber aus *Ameisensäure* und *Aethylalkohol*. — In den Reihen der Fettsäuren und der aliphatischen Alkohole nimmt der Temperaturcoëfficient des Brechungsindex mit dem Molekulargewicht zu. — Die von Pulfrich gegebene Formel für die Beziehung zwischen Brechungsindex und Dichte einer Mischung gilt nicht für die wässerigen Lösungen von *Ameisensäure*. *Bdl.*

P. Bary. Refractometrische Bestimmung der Zusammensetzung wässeriger Lösungen [1]). — Bereits in einer früheren Arbeit [2]) hat Bary nachgewiesen, dafs die Brechungsexponenten sich nicht in allen Fällen einfach aus der Concentration berechnen lassen, indem die bei höheren Concentrationen eintretende Bildung von neuen Hydraten sprungweise Aenderungen des Brechungsvermögens veranlafst. Beim Natriumnitrat z. B. besteht die Curve, welche den Brechungsindex als Function des Salzgehaltes darstellt, nach neuen Versuchen des Verfassers aus drei scharf gegen einander abgesetzten Stücken. Die beiden Knicke liegen bei 11,59 und 28,2 Proc. Salzgehalt und würden den Hydratformeln $NaNO_3 + 36 H_2O$ und $NaNO_3 + 12 H_2O$ ziemlich genau entsprechen. Zuerst soll sich demnach bei steigendem Salzgehalt ein Hydrat mit $36 H_2O$ bilden, bis alles Wasser dazu verbraucht ist, dann würde eine allmähliche Umwandlung eintreten in das Hydrat mit $12 H_2O$. Ist auch hier wiederum alles Wasser erschöpft, so tritt ein neues, noch wasserärmeres Hydrat in Erscheinung, dessen Zusammensetzung aber nicht bestimmt werden konnte. Eine weitere Frage ist nun die, ob auch die elektrolytische Dissociation in sehr verdünnten Lösungen einen Einflufs auf das Brechungsvermögen derselben geltend macht. Zu diesem Zweck wurden untersucht Natriumnitratlösungen von 0,468 bis 5,000 g pro Liter. Der Dissociationsgrad soll für dieselben nach Arrhenius betragen 96,3 bis 88,8 Proc. Würde die Dissociation von Einflufs sein, so könnte das Brechungsvermögen in Folge des wechselnden Betrages derselben sich nicht einfach als lineare Function des Salzgehaltes darstellen. Dies ist nun aber, wie die Messungen von Bary ergaben, dennoch der Fall. Die erhaltene Curve stellt genau eine gerade Linie dar und ist identisch mit der bei den oben erwähnten Versuchen für Salzgehalte unter 11,59 Proc. ge-

---

[1]) Compt. rend. **118**, 71—73. — [2]) JB. f. 1892, S. 475.

fundenen. Entweder also findet keine elektrolytische Dissociation in der Lösung statt oder dieselbe bleibt ohne Einflufs auf die Lichtbrechung. *R.*

V. Berghoff. Bestimmung der Brechungsexponenten von Schwefel- und Phosphorlösungen in Schwefelkohlenstoff nach der Prismenmethode mit Fernrohr und Scala[1]). — Nach einer von Feufsner[2]) angegebenen Methode zur Bestimmung der Winkel und Brechungsexponenten von Prismen ermittelte Berghoff das Brechungsvermögen verschieden concentrirter Lösungen von Schwefel und Phosphor in Schwefelkohlenstoff. Unter Zuhülfenahme der von Macagno[3]) veröffentlichten Angaben über die Dichten der betreffenden Lösungen prüfte Berghoff die beiden Formeln für die Molekularrefraction an seinen Versuchsergebnissen. Die Formel von Gladstone und Dale (n-Formel) war mit der Concentration nahezu nicht veränderlich, die Formel von Lorenz dagegen zeigte eine geringe Abnahme mit wachsendem Gehalte der Lösungen. *R.*

Drehung der Polarisationsebene
(natürliche und magnetische).

H. Landolt. Ueber die Bezeichnung des Drehungsvermögens activer Körper[4]). — Da in einem speciellen Falle Zweifel darüber entstanden waren, ob in einer Arbeit von Schiff ein angegebener Drehungswinkel als das direct beobachtete oder als das specifische Drehungsvermögen anzusehen sei, weist Landolt darauf hin, dafs eine einheitliche und consequent durchgeführte Bezeichnungsweise unumgänglich nothwendig ist. Er schlägt vor, die historische, von Biot schon 1835 eingeführte Bezeichnungsweise allgemein anzunehmen. Hiernach wird der für eine active Flüssigkeitsschicht von gewisser Länge beobachtete Drehungswinkel durch den Buchstaben α ausgedrückt und zwar unter Beifügung eines Zeichens für die benutzte Lichtart, also z. B. α_D, wenn gelbes Natriumlicht verwendet wurde. Behufs Vergleichung der Activität verschiedener Körper hat Biot den Begriff des specifischen Drehungsvermögens eingeführt, worunter derjenige Drehungswinkel verstanden wird, welchen die active Flüssigkeit zeigen müfste, wenn in 1 ccm derselben 1 g wirksame Substanz enthalten wäre und die Dicke der durch-

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 15, 422—436. — [2]) Sitzungsber. d. Ges. zur Beförder. d. Naturw. Marburg 1888. — [3]) JB. f. 1881, S. 1198. — [4]) Ber. 27, 1362—1364.

strahlten Schicht 1 dm beträgt. Dieser Drehungswinkel, welchem Biot das Zeichen $[\alpha]$ beilegte, berechnet sich bekanntlich bei an und für sich flüssigen Körpern aus $\frac{\alpha}{l.d}$ und bei gelösten aus

$$\frac{\alpha.100}{l.d.p} \quad \text{oder} \quad \frac{\alpha.100}{l.c},$$

wo l die Länge der Röhre in Decimetern, d die Dichte der Flüssigkeit und p oder c die Anzahl Gramme activer Substanz in 100 g bezw. 100 ccm Lösung bedeuten. Da noch der benutzte Lichtstrahl anzugeben ist, schreibt man $[\alpha]_D$ u. s. w. Die Arbeit enthält weiterhin eine Zusammenstellung mehrerer Angaben über das specifische Drehungsvermögen und die Dichte des Coniins nach Ladenburg[1]) und Schiff[2]), aus denen hervorzugehen scheint, dafs dies Alkaloid mit sehr abweichenden physikalischen Eigenschaften natürlich vorkommt. *R.*

G. Wyrouboff. Untersuchung über die Natur des molekularen Drehungsvermögens[3]). — Die Annahme von van 't Hoff und Le Bel, nach welcher das optische Drehungsvermögen durch das Vorhandensein eines oder mehrerer asymmetrischer Kohlenstoffatome im Molekül bedingt sein soll, scheint dem Verfasser nicht haltbar zu sein. Werden die Valenzen des asymmetrischen C-Atoms in der bekannten Gruppirung eines Tetraëders angeordnet, so zeigt das durch Sättigung der Valenzen entstehende Molekül keinerlei krystallographische Symmetrie, selbst wenn alle vier Substituenten gleich sind. Um so weniger natürlich bei Sättigung mit verschiedenen Substituenten. Es müfsten demnach alle optisch activen Verbindungen krystallographisch triklin sein, was aber den Thatsachen durchaus widerspricht. Die Erklärung, welche Wyrouboff für das Zustandekommen der optischen Activität giebt, schliefst sich der Hypothese von Mallard an, die für drehende Krystalle eine regelmäfsige Gruppirung von Theilen niederer Symmetrie nach einer Pseudo-Symmetrieaxe in der Weise der Glimmerplattencombination von Reusch annimmt. Dafs jedes einzelne Molekül schon Drehungsvermögen besitzen kann, ist danach ausgeschlossen und es wird die Hypothese nöthig, dafs die kleinsten selbstständigen Partikeln auch in Lösung und Dampfform aus mehreren — mindestens acht — chemischen Molekülen bestehen. Die zahlreichen zur Unterstützung der theoretischen Betrachtungen ausgeführten Messungen ergaben zu-

[1]) Ber. 27, 858. — [2]) Ann. Chem. 166, 94. — [3]) Ann. chim. phys. [7] 1, 5—90.

nächst, daſs das molekulare Drehungsvermögen derselben Substanz stark veränderlich ist mit dem angewandten Lösungsmittel. Den Grund hierfür sieht Wyrouboff in der Bildung von hydratähnlichen Verbindungen. Das Drehungsvermögen des Chinidins z. B. in Methylalkohol und Aethylalkohol ist sehr verschieden, wird aber identisch, wenn man der Berechnung die Verbindungen des Chinidins mit je 1 Mol. Alkohol zu Grunde legt. Von einem specifischen Drehungsvermögen der gelösten Substanz kann also nur die Rede sein, wenn man sicher ist, daſs keine Einwirkung des Lösungsmittels vorliegt. Eine sehr bemerkenswerthe Regelmäſsigkeit ist es ferner, daſs erhebliches Drehungsvermögen nur solchen Stoffen eigen ist, die im krystallinischen Zustande doppelbrechend sind. Es liegt also nahe, das Drehungsvermögen mit dem charakteristischen Ellipsoid der Krystalle in Beziehung zu bringen. Die nothwendige Folge hiervon ist die Annahme, daſs die Moleküle auch in Lösung und Dampfform die Krystallstructur beibehalten, also zu gröſseren Complexen vereinigt sind. Daſs die Moleküle in der Lösung nicht wie im Krystall parallel orientirt sind, stellt keine Schwierigkeit dar. Das Drehungsvermögen ergiebt sich dann als das Mittel aus den für die verschiedenen optischen Axen gültigen Werthen und wird von dem Drehungsvermögen der festen Krystalle verschieden sein. Beim Strychninsulfat ist dies in der That beobachtet. *R.*

A. Le Bel. Der Einfluſs der Temperatur auf das optische Drehungsvermögen [1]). — Im Allgemeinen ist der Einfluſs der Temperatur auf das Drehungsvermögen nur sehr gering. Von Pictet wurde indessen darauf hingewiesen, daſs beim Methyl- und Aethyltartrat, sowie von Colson, daſs beim Amyläther und den gemischten Aethern, die das Amyl neben anderen aliphatischen Radicalen enthalten, erhebliche Variationen des Drehungsvermögens beobachtet werden. Der Amylisobutyläther wechselt bei — 40° sogar das Zeichen des Drehungssinnes. Der Gedanke lag nahe, daſs bei abnehmender Temperatur eine Polymerisation der betreffenden Stoffe eintritt, die eine Aenderung des Drehungsvermögens bedingt. Ramsay stellte indessen auf Ersuchen von Le Bel durch Untersuchung der Capillarspannungen fest, daſs der Amylisobutyläther von — 23 bis 125° durchaus das normale Molekulargewicht besitzt. Beim Propylglycol dagegen, dessen Drehungsvermögen sich mit der Temperatur nicht ändert, wurde bei gewöhnlicher Temperatur das Vierfache, bei 100° nur das

[1]) Compt. rend. **118**, 916—918.

Doppelte der theoretischen Molekulargröſse, also eine deutliche Aenderung des Molekularzustandes, gefunden. Die Thatsache, daſs die Temperatur das Drehungsvermögen beeinfluſst, steht mit der Theorie von Guye in directem Widerspruch, so lange die monovalenten Bindungen als bewegliche angesehen werden. Le Bel glaubt nun, daſs bei niederen Temperaturen die bis dahin beweglichen Bindungen fest werden, daſs also das Molekül so zu sagen in sich erstarrt. Besonders hervorzuheben ist noch die Thatsache, daſs alle Substanzen, deren Drehungsvermögen sich mit der Temperatur ändert, einfache Aether sind, d. h. solche, wo das asymmetrische Kohlenstoffatom nur an ein einziges Radical gebunden ist, das ein mit einem anderen Radical verbundenes Sauerstoffatom enthält. Ist dagegen das asymmetrische Kohlenstoffatom an zwei Radicale von ähnlicher Constitution gebunden, so ist der Temperatureinfluſs nur verschwindend. So wird das sehr von der Temperatur abhängige Methyltartrat fast unabhängig, wenn es in Methylvaleryltartrat umgewandelt wird. Die Einflüsse zweier ähnlicher Radicale scheinen sich also gegenseitig aufzuheben. *R.*

A. Colson. Die Umkehrung des Vorzeichens für das optische Drehungsvermögen [1]). — Die von Colson [2]) entdeckte Thatsache, daſs das optische Drehungsvermögen einiger Stoffe, z. B. des Isobutylamyläthers, auſserordentlich stark mit der Temperatur veränderlich ist, wurde von Le Bel [3]) so gedeutet, daſs die bei höheren Temperaturen beweglichen einfachen Bindungen in niederen Temperaturen so zu sagen erstarren und die Beweglichkeit verlieren. Colson glaubt, daſs diese Hypothese nur wenig Wahrscheinlichkeit für sich hat, da eine Beziehung zwischen dem optischen Drehungsvermögen der Stoffe und der Beweglichkeit der Atome im Molekül bisher noch nicht hat aufgestellt werden können. Einige neue experimentelle Thatsachen sprechen auſserdem sehr gegen die Le Bel'sche Auffassung. Colson fand nämlich, daſs die starke Abhängigkeit des Drehungsvermögens von der Temperatur beim activen Amylacetat sofort aufhört, wenn demselben 1 Proc. Essigsäureanhydrid zugesetzt wird. Die folgende Tabelle giebt die entsprechenden Zahlen:

	— 4°	+ 16°	60°	78°	100°
Amylacetat	0° 53′	1° 2′	1° 20′	1° 24′	1° 20′
Gemisch	1° 6′	1° 4′	1° 20′	1° 8′	1° 20′

Das Amylacetat erleidet also allem Anscheine nach die „innere Erstarrung" von Le Bel, der Zusatz von 1 Proc. Essigsäureanhydrid

---

[1]) Compt. rend. **119**, 65—68. — [2]) JB. f. 1893, S. 46. — [3]) Vorstehendes Referat.

ist aber im Stande, den Gefrierprocefs der Moleküle zu verhindern. Ein Grund hierfür ist schwer zu begreifen. Colson glaubt vielmehr, dafs beim Amylacetat die theilweise Zersetzung der Ester mit spurenweise vorhandenem Wasser zu Alkohol und Säure in Frage kommt. Diese Verseifung ist in hohem Grade von der Temperatur abhängig und wird durch einen Ueberschufs von Essigsäureanhydrid fast völlig aufgehoben, so dafs ihr Einflufs auf das Drehungsvermögen also verschwindet. Zur Stütze für diese Auffassung führt Colson Messungen am Acetyläpfelsäureanhydrid an, das sehr begierig Wasser addirt. Sowie hier durch innere Zersetzung eine Spur Wasser entstände, würde dieselbe sofort aufgezehrt werden; das Gleichgewicht der Zersetzung stellt sich demnach stets so ein, dafs die vorhandene Wassermenge nur eine ganz minimale ist. Erstens wird hier also keine erhebliche Variation des Drehungsvermögens mit der Temperatur zu erwarten sein, und zweitens wird der ausgleichende Einflufs des Essigsäureanhydrids hier naturgemäfs fortfallen. Diese Erwartungen werden in der That durch den Versuch bestätigt.

	60°	40°	30°	18°
Reiner Aether . . .	— 1° 32′	— 1° 22′	— 1° 18′	— 1° 8′
Gemisch	— 1° 29′	— 1° 51′	— 1° 18′	— 1° 11′

Colson kommt auf Grund dieser Versuche zu der Ueberzeugung, dafs die Variationen des Drehungsvermögens mit der Temperatur nicht auf einer physikalischen Veränderung der einzelnen Moleküle, sondern auf einer Verschiebung des chemischen Gleichgewichtes zwischen Aether, Alkohol, Säure und Wasser beruhen. *R.*

A. Le Bel. Ueber die Veränderung des Drehungsvermögens mit der Temperatur. Antwort an Herrn Colson [1]). — Gegenüber den Bemerkungen von Colson [2]) betont Le Bel, dafs in dem speciellen Falle des Amylacetates und des Isobutylamyläthers die Möglichkeit zugegeben werden mufs, dafs die Variation des Drehungsvermögens mit der Temperatur von der mehr oder minder grofsen Menge freien Amylalkohols abhängt, die so zu sagen als Verunreinigung sich dem Aether beigemengt findet. In anderen Fällen soll aber nach Ansicht von Le Bel eine solche Erklärung durch *Veränderung* des chemischen Gleichgewichtes völlig ausgeschlossen sein. So z. B. beim Aethyl- und Methyltartrat, denn diese Substanzen sieden so hoch, dafs etwa vorhandener freier Alkohol leicht abzudampfen ist. Das chemische

---

[1]) Compt. rend. **119**, 226—228. — [2]) Vorstehendes Referat.

Gleichgewicht kann also hier nicht durch eine Zunahme der Temperatur geändert werden, und dennoch variirt das Drehungsvermögen sehr stark mit letzterer. Die Annahme eines in höheren Temperaturen etwa eintretenden Zerfalls polymerisirter Molekülaggregate ist ebenfalls nicht als Erklärung zu brauchen, seitdem durch Ramsay und neuerdings auch durch Freundler nachgewiesen ist, dafs das Aethyltartrat und der Isobutylamyläther bei allen Temperaturen aus einfachen Molekülen bestehen. Es bleibt also nichts übrig, als die von Le Bel aufgestellte Hypothese eines bei niederen Temperaturen eintretenden Erstarrens der bei höheren Temperaturen frei beweglichen monovalenten Bindungen anzunehmen, was übrigens ganz im Einklang steht mit der Theorie der „begünstigten Lage“ von Wislicenus. Besondere Unterstützung seiner Hypothese sieht Le Bel auch in der von Colson selbst beobachteten Thatsache, dafs bei höheren Temperaturen die Drehungsvermögen constant werden; sowie nämlich die Bindungen absolut frei beweglich geworden sind, ist eine Aenderung des Drehungsvermögens durch Temperaturzunahme nicht mehr möglich. Le Bel bemerkt zum Schlufs, dafs es vielleicht zweckmäfsiger sein würde, in die Guye'sche Formel an Stelle der Masse der einzelnen Atome deren Atomrefraction einzusetzen. *R.*

Ph. A. Guye und M. Gautier. Uebereinanderlagerung der optischen Wirksamkeit mehrerer asymmetrischer Kohlenstoffatome in demselben Molekül[1]). — Die Lösung der Frage, ob und wie mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome in demselben Molekül sich in ihrer Wirkung auf das optische Drehungsvermögen der Substanz beeinträchtigen, ist von Interesse, sobald man die Guye'sche Regel auf Moleküle mit mehreren solchen Kohlenstoffatomen ausdehnen will. Guye und Gautier fassen die Resultate ihrer Untersuchungen in folgende zwei Sätze zusammen. 1. In einem Molekül, das mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome enthält, wirkt jedes derselben so, als wenn der Rest des Moleküls optisch inactiv wäre, und 2. die optischen Wirkungen der verschiedenen asymmetrischen Kohlenstoffatome addiren sich algebraisch. Eine Bestätigung dieser Sätze lieferte folgender Versuch. Das optisch active Amyloxyd:

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{C_2H_5}{>}CH-CH_2-O-CH_2-CH{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{C_2H_5}$$

---

[1]) Compt. rend. **119**, 740—743, 953—955; Bull. soc. chim. [3] **11**, 1170—1178.

enthält zwei asymmetrische Kohlenstoffatome. Man kann die Wirkung eines derselben für sich untersuchen, wenn man das Drehungsvermögen des isomeren Aethers:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!>CH-CH_2-O-CH_2-CH_2-CH<\!\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$$

bestimmt. Dieses ergab sich: $\alpha_D = 0{,}27^0$ für $L = 0{,}5$ dm. Es ist nun nicht zu erwarten, dafs das Drehungsvermögen dieses Aethers genau gleich ist demjenigen der Gruppe:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!>CH-CH_2-O,$$

es wird vielmehr etwas gröfser sein, weil die andere Hälfte das Asymmetrieproduct vergröfsert; annähernde Gleichheit beider Werthe läfst sich aber voraussehen. Wird die erhaltene Zahl verdoppelt, so würde man also das Drehungsvermögen des activen Amyläthers erhalten müssen. Thatsächlich stimmt die berechnete Zahl $0{,}54^0$ mit der gefundenen $0{,}49^0$ hinreichend überein. In einer zweiten Mittheilung behandeln Guye und Gautier einen Fall, wo die beiden asymmetrischen Kohlenstoffatome nicht mehr — wie oben — an genau die gleichen Substituenten gebunden sind, nämlich das active Amylvalerat:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!>CH-CH_2-O-CO-CH<\!\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix}.$$

Die Wirkung der beiden einzelnen asymmetrischen Kohlenstoffatome konnte festgestellt werden durch Untersuchung des isomeren Amylvalerats:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!>CH-CH_2-O-CO-CH<\!\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix}$$

und andererseits des isomeren Esters:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!>CH-CH_2-O-CO-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3.$$

Für 0,5 dm Rohrlänge wurde gefunden im ersten Falle $\alpha_D = 4{,}26^0$, im zweiten $\alpha_D = 1{,}08^0$, die Summe beider Zahlen $5{,}34^0$, während experimentell für den Ester mit zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen gefunden wurde $5{,}32^0$. Die oben aufgestellte Regel über die Additivität der optischen Wirkungen wird also auch in diesem Falle sehr gut bestätigt. *R.*

P. Freundler. Ueber die Aenderung des optischen Drehungsvermögens in der Weinsäurereihe und über das Drehungsvermögen gelöster Stoffe[1]). — Das Gesetz von Guye, nach welchem das optische Drehungsvermögen eines Stoffes abhängt von dem Gewicht

[1]) Ann. chim. phys. [7] 3, 433—524.

der vier verschiedenen am asymmetrischen C-Atom gebundenen Substituenten und deren Entfernung vom Schwerpunkt des Moleküls, ist noch nicht als unbeschränkt gültig anerkannt worden. Vor Allem ist die Frage noch nicht gelöst, ob neben dem Gewicht einer substituirenden Gruppe auch noch deren Constitution von wesentlichem Einfluſs ist, ob also z. B. das Drehungsvermögen dasselbe bleibt, wenn statt eines Substituenten eine isomere Gruppe eingeführt wird. Wenn in einer optisch activen Verbindung eine Gruppe nach einander durch ihre höheren Homologen ersetzt wird, so bleiben die chemischen Einflüsse dieselben, nur die Masse des einen Substituenten wird geändert und das Gesetz von Guye muſs ganz klar zum Ausdruck kommen, wenn es überhaupt auf Gültigkeit Anspruch machen kann. Werden dagegen zwei Reihen isomerer Substituenten verglichen, so kann bestimmt werden, wie weit Constitutionseinflüsse das Gesetz beeinträchtigen. Freundler versuchte diese Fragen experimentell an den Reihen der disubstituirten und tetrasubstituirten Ester der Weinsäure zu entscheiden. Im ersten Theile seiner Arbeit giebt er die Herstellungsweise und die wichtigsten Eigenschaften der benutzten Substanzen an. Im zweiten Theile verwendet er die erhaltenen Drehungscoëfficienten zur Prüfung des Guye'schen Gesetzes. Zunächst war es nöthig, die Guye'sche Formel für den speciellen Fall umzugestalten, da hier zwei asymmetrische Kohlenstoffatome im Molekül vorhanden sind, während Guye selbst bisher nur eins in Rechnung gezogen hatte. Die neue Formel ist der ursprünglichen ganz analog. Sie verlangt ebenso wie die alte, daſs das Asymmetrieproduct mit dem Fortschreiten der homologen Reihe kleiner wird und daſs es unter Umständen durch Maxima und Minima hindurchgeht. Der Parallelismus im Verlaufe des Drehungsvermögens und des Asymmetrieproductes ist in allen beobachteten Reihen unverkennbar, das Guye'sche Gesetz wird also durch die Versuche annähernd bestätigt. Andererseits wurde der Nachweis geliefert, daſs isomere Gruppen verschiedene Drehungsvermögen bedingen, während das Asymmetrieproduct in beiden Fällen das gleiche bleibt. Den unverkennbar vorliegenden constitutionellen Einfluſs sucht Freundler mechanisch als Verschiedenheit in der Länge der Hebelarme zu deuten, an welchen die Gruppen auf das Centrum des Moleküls einwirken. Der Versuch gelingt freilich nicht ganz, selbst im einfachsten Falle und unter Zuhülfenahme der Hypothese absolut beweglicher Bindungen. Das Resultat der theoretischen Betrachtung, daſs die Isobutylgruppe weniger wirksam sein müſste als die Butylgruppe, steht mit den Versuchs-

ergebnissen in directem Widerspruch. Es scheinen also doch chemische, nicht auf mechanischem Wege zu deutende Einflüsse die Gültigkeit des Guye'schen Gesetzes zu beeinträchtigen. Die Hypothese der beweglichen Bindungen erleidet dadurch einen bedenklichen Stofs. Die Arbeit schliefst mit Angaben über das Drehungsvermögen einiger von der Weinsäure abgeleiteter Säuren und Anhydride. *R.*

P. Walden. Ueber die optische Drehung der Ionen[1]). — Das Gesetz von Oudemans, dafs die Drehung der Lösung eines Salzes aus activer Säure und inactiver Base oder umgekehrt nur von der Natur des activen Bestandtheiles abhängt, steht im besten Einklang mit der Dissociationstheorie. Diese fordert aber auch, dafs eine starke Säure in verdünnter Lösung dieselbe Drehung besitzt wie ein beliebiges Salz der Säure. Zur Prüfung erwies sich die *α-Bromcamphersulfosäure* sehr geeignet, die schon in $^1/_{30}$-Normal-Lösung zu 92,7 Proc. dissociirt ist. Thatsächlich ist ihre Molekulardrehung + 270 ebenso grofs wie die der Salze mit ein- oder zweiwerthigen Metallen. Die kleineren Unterschiede des Dissociationsgrades haben keinen wesentlichen Einflufs auf die Drehung. Dagegen zeigt sich, dafs die freie Säure in $^1/_{20}$-Normal-Lösung, in der sie nur zu 68,5 Proc. dissociirt ist, eine wesentlich gröfsere Molekulardrehung besitzt, nämlich + 287°, als bei vollständiger Dissociation. Die Natur des Metalls kann grofsen Einflufs auch auf die Drehung des undissociirten Antheils der Salze nicht ausüben. Man sollte nach Guye erwarten, dafs bei grofsem Unterschied der Atomgewichte ein solcher Einflufs hervortreten würde. Zu $^1/_{30}$-Normal-Lösung, in der die Dissociation der Salze etwa 83 Proc. beträgt, ist die Drehung des Lithiumsalzes aber kaum von der des Thalliumsalzes verschieden. Zusatz von Aceton zu den Lösungen der Säure und ihrer Salze erhöht deren Drehung, aber in verschiedenem Mafse. Den Rückgang der Leitfähigkeit fafst der Verfasser als einen Rückgang der Dissociation auf und folgert, dafs die undissociirten Salze und die Säure sich in ihrem Drehungsvermögen erheblich unterscheiden. Es wurden ferner die Salze der Säure mit activen Basen und zwar mit Conchinin und Morphin untersucht. Die Drehung ist gleich der Summe der Molekularrotationen von Anion und Kation. *Bdl.*

G. Carrara u. G. Gennari. Ueber die Beziehung zwischen der elektrolytischen Dissociation und dem optischen Drehungs-

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 15, 196—208.

vermögen[1]). — Von Carrara ist früher nachgewiesen worden, dafs analoge Nicotinsalze in äquimolekularen Lösungen das gleiche Rotationsvermögen besitzen. Die wichtige Frage, ob auch den freien activen Basen oder Säuren im Einklange mit der elektrolytischen Dissociationstheorie dasselbe Rotationsvermögen zukomme wie ihren Salzen, mufste leider in diesem wie in allen anderen bisher studirten Fällen unbeantwortet bleiben, weil die Muttersubstanzen viel schwächer dissociirt waren als ihre Salze. Die Verfasser stellten deshalb nach dem Verfahren von Ley[2]) aus activem Amylalkohol die Amylschwefelsäure, sowie deren Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalz her. Diese active Säure ist sehr stark elektrolytisch dissociirt und es ergab sich daher das erwartete Resultat, dafs nämlich — besonders in verdünnten Lösungen — bei äquimolekularem Gehalte das Drehungsvermögen der Säure und aller Salze das gleiche ist. Weiterhin wurden Derivate des Isoamylamins untersucht und zwar das Sulfat, Acetat und Propionat, die gleich der Muttersubstanz optisch activ sind. Auch hier war das Drehungsvermögen der Salzlösungen bei äquimolekularer Concentration das gleiche. Geringe Abweichungen der Zahlen von einander waren nicht zu vermeiden, da dem activen Isoamylamin noch ein Theil vom inactiven Homologen beigemengt war, der sich nicht entfernen liefs. *R.*

J. Kanonnikoff. Ueber die Beziehungen zwischen dem Lichtbrechungs- und Drehungsvermögen chemischer Verbindungen und über eine neue Bestimmungsmethode der specifischen Drehung optisch activer Stoffe[3]). — Es wird der Versuch gemacht, eine Beziehung aufzufinden zwischen dem Winkel der minimalen Ablenkung φ, die ein gelber Lichtstrahl in einem mit der betreffenden Lösung angefüllten prismatischen Trog von 40° Brechungswinkel erfährt, und dem Winkel α, um den die Polarisationsebene beim Durchgang durch eine 200 mm lange Schicht derselben Lösung gedreht wird. Aus den vorliegenden Versuchsdaten ergiebt sich, dafs die auf zwei sonst identische, aber verschieden concentrirte Lösungen bezogenen Werthenpaare α, φ und $\alpha_1 \varphi_1$ in der Beziehung stehen $(\alpha - \alpha_1) = (\varphi - \varphi_1)\,Const.$ oder $\frac{d\alpha}{d\varphi} = A$ und $\alpha = A\varphi \pm B$, wo A und B Constanten sind, die unter sonst gleichen Versuchsumständen nur von der Natur der activen Substanz und des Lösungsmittels abhängen. Weiter ist be-

---

[1]) Accad. dei Lincei Rend. [5] **3**, II, 325—330. — [2]) Ber. **6**, 1362. — [3]) J. pr. Chem. **49**, 137—184.

erkenswerth, dafs der Quotient $B:A$ constant für das nämliche ösungsmittel, d. h. unabhängig ist von der Natur des gelösten toffes. Man kann daher schreiben $\alpha = A(\varphi \pm C)$, wo C constant bleibt für das Lösungsmittel, A für die gelöste active Substanz. Die Constante C ist also charakteristisch für das Lösungsmittel und stellt gerade wie die Siedetemperatur u. s. w. eine physikalische Eigenschaft desselben dar. Kanonnikoff untersucht eingehend die Beziehungen zwischen der Gröfse C und der chemischen Natur des Lösungsmittels. Es ergeben sich zunächst additive Beziehungen; so nimmt in homologen Reihen von Glied zu Glied der Werth von C mit wachsender Gröfse des Moleküls um nahezu denselben Betrag zu. Andererseits treten constitutive Einflüsse stark hervor, so dafs die Constanten für Isomere mit verschiedenem chemischem Charakter oft sehr ungleich sind. Die aromatischen Verbindungen weisen grofse Unterschiede auf gegen die aliphatischen; besonders hervorzuheben ist, dafs bei den ersteren mit zunehmender Molekülgröfse der Werth von C fällt, bei den letzteren dagegen steigt. Im zweiten Theile der Abhandlung werden zwischen dem specifischen Drehungsvermögen $[\alpha]_D$ und den Constanten A und B die Beziehungen aufgestellt $[\alpha]_D = Ax = \frac{B}{y}$, wo x und y Coëfficienten sind, die nur vom Lösungsmittel und nicht vom gelösten optisch activen Stoffe abhängen. Werden diese Coëfficienten also für irgend eine Lösung bestimmt, so ist man im Stande, das specifische Drehungsvermögen jeder Lösung im Voraus zu berechnen. Die auf diese neue Weise gefundenen Zahlen stimmen mit den von verschiedenen Forschern experimentell gegebenen gut überein. Der Vortheil des neuen Verfahrens ist, dafs man α und φ nur für eine beliebige Lösung und eine durch beliebige Verdünnung daraus hergestellte zu ermitteln braucht. Eine Kenntnifs der Dichte und Concentration ist nicht erforderlich. Auffallender Weise stellt das nach der Methode von Kanonnikoff berechnete specifische Drehungsvermögen oft nicht das experimentell gefundene, sondern ein ganzzahliges Multiplum desselben dar. Diese an die sogenannte Multirotation erinnernde Erscheinung wurde an künstlich zusammengesetzten Mischungen von Glucosen eingehend studirt und es ergab sich, dafs der Grund für die Multiplicität hier in der Wechselwirkung der Dextrose und Lävulose zu suchen ist. Es liegt dann die Frage nahe, ob Nicotin und andere Substanzen, bei denen die gleiche Erscheinung beobachtet wird, homogene Körper sind oder Gemenge von isomeren Stoffen, ähnlich denen

der Dextrose und Lävulose. Das neue Verfahren könnte also, abgesehen von seinem praktischen Nutzen, auch der chemischen Forschung vielleicht erhebliche Dienste leisten. Einen Versuch, die chemische Natur von Lösungen aufzuklären, macht Kanonnikoff an den Salzen der Weinsäure. Das Resultat seiner Betrachtungen ist, dafs die Salze organischer Basen mit der Weinsäure dasselbe Drehungsvermögen besitzen wie die Metallsalze, dafs sie aber als minder stabile Verbindungen bei der Auflösung in saures Salz resp. freie Säure und Base zerfallen. Diese Zersetzung geschieht um so leichter, je complicirter das den Wasserstoff substituirende Radical ist, und hängt stark vom Lösungsmittel ab. *R.*

Freundler. Das optische Drehungsvermögen gelöster Stoffe[1]. — Dafs das optische Drehungsvermögen gelöster Stoffe stark durch das Lösungsmittel beeinflufst, ja bisweilen sogar in seinem Charakter geändert wird, ist durch zahlreiche Versuche erwiesen. Biot stellte das Gesetz auf, dafs im Allgemeinen das specifische Drehungsvermögen unabhängig sei von der Concentration und vom Lösungsmittel, sofern nicht eine chemische Umsetzung zwischen letzterem und dem gelösten Stoff erfolgt. Er selbst mufste allerdings schon zugeben, dafs auch sehr oft in solchen Fällen anomale Drehungsvermögen beobachtet werden, wo an eine chemische Einwirkung des Lösungsmittels durchaus nicht zu denken ist. Besonders Landolt und Oudemans wiesen späterhin die Unhaltbarkeit des Biot'schen Gesetzes nach. Bremer lenkte die Aufmerksamkeit zuerst auf die Möglichkeit einer Polymerisation des gelösten Stoffes im Lösungsmittel und Aignan und Wyrouboff stellten eine mögliche Dissociation daneben. Freundler hat nun in einer grofsen Anzahl von Fällen nachweisen können, dafs in den Fällen optischer Anomalie stets auch anomale Molekulargewichte auf kryoskopischem Wege erhalten wurden. War dagegen das Molekulargewicht normal, so hatte ausnahmslos das Lösungsmittel keinen Einflufs auf das Drehungsvermögen. Dasselbe ist für die mittelst der Siedemethode festgestellten Molekulargewichte kürzlich von Sulc[2]) hervorgehoben worden. Weil nun stets die Polymerisation oder Dissociation sich mit der Concentration ändert, so mufs der Einflufs des Lösungsmittels auf das specifische Drehungsvermögen gleichfalls mit letzterer variiren. Das specifische Drehungsvermögen ist also abhängig von der Concentration in allen anomalen Fällen, sonst bleibt es bei beliebiger Verdünnung

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 11, 477—480. — [2]) Ber. 27, 594.

dasselbe. Nach diesem Gesichtspunkte ist es leicht, in jedem Falle zu entscheiden, ob ein Einflufs des Lösungsmittels vorliegt, oder ob die gefundene Zahl das wahre Drehungsvermögen des gelösten Stoffes darstellt. *R.*

A. Aignan. Ueber das specifische Drehungsvermögen der optisch activen Substanzen in Lösungen[1]. — Das Gesetz von Biot sagt aus, dafs das specifische Drehungsvermögen einer Substanz in Lösung $[\omega] = \frac{\omega}{l \varepsilon \delta}$ (ω beobachtete Drehung, l Rohrlänge, ε Concentration, δ Dichte der Lösung) eine constante Gröfse darstellt. Es folgt dies aus der von Biot aufgestellten Hypothese, nach welcher die Drehung nur abhängt von der Zahl der im Wege des Lichtstrahls befindlichen activen Moleküle und folglich nur variiren kann mit Umständen, welche diese Anzahl verändern. Die an wässerigen Weinsäurelösungen ausgeführten Messungen bestätigten jedoch die für $[\omega]$ geforderte Constanz nicht und da noch andere ähnliche Fälle hinzukamen, ging Landolt so weit, die Richtigkeit des Biot'schen Gesetzes überhaupt in Frage zu ziehen und den einen Fall seiner vollen Gültigkeit (Rohrzucker in wässeriger Lösung) als Ausnahme anzusehen. Aignan ist nun der Ansicht, dafs das Biot'sche Gesetz dennoch unbeschränkte Gültigkeit besitzt und dafs alle beobachteten Abweichungen auf secundäre Ursachen zurückzuführen sind, wie Einwirkung des Lösungsmittels auf die Substanz, Dissociation derselben u. s. w. Aufserdem können die Unregelmäfsigkeiten in vielen Fällen ihren Grund in der Ungenauigkeit der Messungen haben, da es oft schwer ist, die Stoffe rein herzustellen. Am Beispiel des Terpentinöles zeigt Aignan, dafs je nach Herkunft und Darstellung desselben das specifische Drehungsvermögen erheblich verschiedene Werthe annehmen kann. In solchen Fällen, wo eine Combination des activen Stoffes mit einem inactiven in der Lösung vorliegt, ist es möglich, unter der Annahme einer theilweisen Dissociation dieser Verbindung die Aenderung des specifischen Drehungsvermögens mit der Concentration zu berechnen. Die aufgestellte Formel konnte Aignan an Lösungen von Zucker mit variabeln Mengen von Kaliumhydroxyd gut bestätigen. Auch die Messungen von Biot über die Drehung der Weinsäure in wässeriger Lösung wurden herangezogen. Die bei gewöhnlicher Berechnungsweise sich ergebende Inconstanz von $[\omega]$ wird beseitigt, wenn man annimmt, dafs die Weinsäure zum Theil in Doppelmoleküle $(C_4H_6O_6)_2$ poly-

[1]) Ann. chim. phys. [7] 1, 433—463.

merisirt ist. Die Annahme von Biot, daſs eine theilweise Addition von Wassermolekülen vorliegt, erwies sich als unzutreffend. Die von Biot untersuchten Drehungsvermögen von Weinsäurelösungen bei Gegenwart von Kali oder Natron lieſsen sich ebenfalls mit dem Biot'schen Gesetz in Einklang bringen, wenn die theilweise erfolgende Anlagerung des Alkalis an die Hydroxylgruppen der Weinsäure berücksichtigt wird. Ebenso wurden die Beobachtungen von Gernez an Lösungen von Weinsäure und Aepfelsäure bei Gegenwart von Phosphormolybdaten, Wolframaten und Alkalimolybdaten zur Bestätigung der aufgestellten Behauptung herangezogen. Zum Schluſs unternimmt Aignan den Versuch, das Massenwirkungsgesetz nach dem Vorgange von Le Chatelier zur Berechnung der Dissociation heranzuziehen in dem von ihm selbst experimentell studirten Falle einer Vereinigung von Zucker mit Alkalien zu Saccharaten. Die von der Theorie geforderten Resultate stimmen mit den experimentell gefundenen Zahlen gut überein. *R.*

D. Gernez. Untersuchung über den Einfluſs der sauren Natrium- und Ammoniummolybdate auf das Drehungsvermögen der Rhamnose [1]). — In einigen früheren Arbeiten [2]) hat Gernez darauf hingewiesen, daſs die sauren Molybdate des Natriums und des Ammoniums auf wässerige Lösungen der mehrwerthigen Alkohole wie Mannit, Sorbit und Perseït einen eigenthümlichen Einfluſs ausüben, indem sie das optische Drehungsvermögen 20- oder 40-, ja in einem Falle 160 mal vergröſsern. Gernez machte einen gleichen Versuch mit einer Lösung von Dulcit, bei dem bisher kein Drehungsvermögen beobachtet war, da es nicht ausgeschlossen schien, daſs das Drehungsvermögen zwar vorhanden sein, aber sich wegen seiner Kleinheit der Beobachtung entzogen haben könne. Trotzdem aber die Lösungen mit höchstmöglichen Concentrationen hergestellt wurden, zeigte sich auch nach Zusatz der Molybdate keine Drehung der Polarisationsebene. Der Dulcit scheint also wirklich inactiv zu sein, was auch mit den bisher auf chemischem Wege über seine Constitution gewonnenen Ansichten durchaus übereinstimmt. Das Drehungsvermögen der Zucker mit Aldehydcharakter wird durch die Molybdate nur sehr wenig beeinfluſst, nur beim Isodulcit (Rhamnose), der nach seinen chemischen Eigenschaften als eine Methylpentose anzusehen ist, macht sich eine Vermehrung der Rotation bemerkbar. Die Zunahme des Drehungsvermögens bei variablem Zusatz von Molybdat wurde bei

---

[1]) Compt. rend. **119**, 63—65. — [2]) JB. f. 1891, S. 361; f. 1892, S. 488.

18° an einer Lösung studirt, die in 12 ccm 0,7583 g Rhamnose enthielt. Es ergab sich hierbei, dafs geringe Salzzusätze die Drehung verhältnifsmäfsig stark vergröfsern; die gleichen Salzmengen haben weiterhin nur einen geringeren, allmählich abnehmenden Einflufs. Nach Erreichung einer oberen Grenze nimmt der Einflufs des Salzes wieder ab und es ist bemerkenswerth, dafs dieses Maximum dasselbe ist wie für die Mannit-, Sorbit- und Perseïtlösungen. *R.*

H. Landolt. Methode zur Bestimmung der Rotationsdispersion mit Hülfe von Strahlenfiltern [1]). — Die Broch'sche Methode zur Untersuchung der Rotationsdispersion, welche auf einer Verbindung des Polarisationsapparates mit dem Spectrometer beruht, ist ziemlich umständlich und daher für die Praxis des chemischen Laboratoriums ungeeignet. Aber auch die Anwendung homogen gefärbter Flammen bietet grofse Schwierigkeiten, die erstens in der Unmöglichkeit, constante Lichtquellen herzustellen, und zweitens in der mangelhaften Einheitlichkeit des ausgesandten Lichtes begründet sind. Landolt hat daher versucht, homogene Lichtquellen durch Einschaltung von Farbenfiltern in die Strahlung eines Auerbrenners zu erhalten. Farbige Gläser kamen wegen der Ungleichmäfsigkeit der Fabrikate nicht in Betracht und es mufsten ausschliefslich Flüssigkeitsschichten verwendet werden, die leicht von jedermann genau reproducirt werden können. Eine einzige Schicht genügte in keinem Falle, es war stets erforderlich, mehrere Schichten hinter einander zu schalten.

Farbe	Dicke der Schicht in mm	Wässerige Lösung von	Substanz in 100 ccm Lösung g	Wellenlänge in $\mu\mu$
Roth	20	Krystallviolett 5 B O	0,005	665,9
	20	Kaliummonochromat	10	
Gelb	20	Nickelsulfat, $NiSO_4 + 7$ aq.	30	591,9
	15	Kaliummonochromat	10	
	15	Kaliumpermanganat	0,025	
Grün	—	Kupferchlorid, $CuCl_2 + 2$ aq.	60	533,0
	—	Kaliummonochromat	10	
Hellblau	—	Doppelgrün S F	0,2	488,5
	—	Kupfersulfat, $CuSO_4 + 5$ aq.	15	
Dunkelblau	—	Krystallviolett 5 B O	0,005	448,2
	—	Kupfersulfat, $CuSO_4 + 5$ aq.	15	

[1]) Ber. **27**, 2872—2887; Berl. Akad. Ber. **37** u. **38**, 923—935.

Die zur Erzeugung einer genügenden Homogenität jeder Lichtart nothwendige Dicke der einzelnen Schichten ist in der vorstehenden Tabelle mit angegeben; dieselbe mufs bis auf ± 0,2 mm genau eingehalten werden. Ebenso ist es nöthig, die Concentrationen der Lösungen möglichst genau zu reproduciren. Das Krystallviolett BO ist das Chlorhydrat des Hexamethylpararosanilins, und zwar sind die wasserfreien, cantharidengrünen Krystalle desselben zu verwenden. Das Doppelgrün SF ist die Verbindung von Chlormethylhexamethylpararosanilinchlorhydrat (Methylgrün) mit Chlorzink, welche ein bronzeglänzendes, krystallinisches Pulver darstellt. Die sämmtlichen Lösungen sind gut haltbar, nur die von $KMnO_4$ mufs öfters erneuert werden, da sie ihr Absorptionsvermögen mit der Zeit ändert. Als Polarimeter ist nur der Halbschattenapparat mit dem Lippich'schen Polarisator verwendbar, der Apparat von Laurent ist nicht brauchbar, da er nur für Na-Licht eingerichtet ist. Landolt theilt eine Reihe von Beobachtungen mit, die nach seiner Methode an Quarzplatten angestellt wurden. Die folgende Tabelle giebt die erhaltenen Resultate (α) und zugleich einige nach dem Verfahren von Broch für verschiedene Fraunhofer'sche Linien erhaltene Zahlen (α_1).

Filter	α	α_1	$\frac{\alpha_1}{\alpha}$
Roth	16,78	C 17,31	1,0316
Gelb	21,49	D 21,71	1,0102
Grün	26,85	E 27,54	1,0257
Hellblau	32,39	F 32,76	1,0114
Dunkelblau	39,05	G 42,59	1,0907

Mit Hülfe der in der letzten Colonne angegebenen Factoren ist es möglich, die mittelst der Strahlenfilter gefundenen Drehungswinkel auf diejenigen umzurechnen, welche den genannten Fraunhofer'schen Linien entsprechen, in allen Fällen, wo die Dispersion ebenso grofs ist wie beim Quarz oder wenn es sich nur um kleine Drehungswinkel handelt. Die specifische Drehung des Rohrzuckers wurde nach der Landolt'schen Methode für verschiedene Strahlenarten berechnet und in guter Uebereinstimmung mit den Zahlen anderer Beobachter gefunden. Die Dispersion ist nahezu die gleiche wie für Quarz, so dafs hier die oben gegebenen Umrechnungsfactoren zu benutzen sind. Um das Verfahren auch bei einer Substanz mit abweichender Dispersion zu prüfen, wurden

Santoninlösungen untersucht. Die berechneten Zahlen fallen auch hier mit den von Nasini erhaltenen gut zusammen. In einem Nachtrage theilt Landolt mit, dafs Zirkonlicht bei Einschaltung folgender Schichten: 40 mm Nickelsulfatlösung mit 22 g Salz in 100 ccm, 15 mm Kaliummonochromatlösung mit 10 g Salz in 100 ccm, 15 mm Kaliumpermanganatlösung mit 0,025 g Salz in 100 ccm mit Sicherheit an Stelle von Natriumlicht zu verwenden ist. *R.*

G. Moreau. Beziehungen zwischen der natürlichen und der elektromagnetischen Drehung der Polarisationsebene [1]). — Der Verfasser zeigt zunächst, dafs die bisher aufgestellten Formeln für das natürliche Drehungsvermögen des Quarzes die Versuchsresultate nur sehr mangelhaft wiedergeben. Er versucht, von den Beobachtungsdaten ausgehend, eine neue Formel abzuleiten und nachträglich deren Zusammenhang mit der mechanischen Theorie des Lichtes zu erweisen. Das zu Grunde liegende Versuchsmaterial sind die Beobachtungen von Soret und Sarrazin im sichtbaren und ultravioletten und die eigenen Messungen im ultrarothen Spectrum (dieser JB., S. 184). Bei diesen Betrachtungen wird Moreau dazu geführt, in die bisherigen Gleichungen für die Bewegung des Aethers zwei neue Glieder einzuführen, die eine Wechselwirkung zwischen dem Lichtäther und den materiellen Molekülen darstellen und die hier wirksamen Kräfte mit dem Gesetz von Erhaltung der Energie in Einklang bringen. Die von van Schaik und dem Verf. selbst auf Grund Maxwell'scher Betrachtungen aufgestellten Formeln für die magnetische Rotationsdispersion genügen den experimentellen Ergebnissen nicht, eine von Joubin angegebene Formel erwies sich dagegen als brauchbar. *R.*

W. H. Perkin. Ueber das magnetische Drehungsvermögen von Chlorwasserstoff in verschiedenen Lösungsmitteln, sowie von Natriumchlorid, Lithiumchlorid und Chlor [2]). — Es ist früher von Perkin [3]) nachgewiesen worden, dafs das magnetische Drehungsvermögen der Salzsäure in wässerigen Lösungen stark von der Concentration abhängt, und zwar gröfser wird mit zunehmender Verdünnung. Um ein anderes Lösungsmittel als Wasser zu haben, wandte er Isoamyloxyd an, in dem die Drehung nur etwa die Hälfte von der in verdünnten wässerigen Lösungen beobachteten betrug. Jahn [4]) und Schönrock [5]) zogen seine Resultate aber in Zweifel durch die Vermuthung, dafs eine chemische

---

[1]) Ann. chim. phys. [7] 1, 289—346. — [2]) Chem. Soc. J. 65, 20—28. — [3]) Daselbst 55, 702. — [4]) JB. f. 1891, S. 363. — [5]) JB. f. 1893, S. 66.

Umsetzung zwischen der Salzsäure und dem Isoamyloxyd stattgefunden haben könne. Perkin weist zunächst das Unzutreffende dieser Annahme nach. Der Gehalt von Lösungen gasförmiger Salzsäure in Isoamyloxyd wurde einmal bestimmt aus der Gewichtszunahme und dann durch Titration der beim Ausschütteln mit Wasser in letzteres übergegangenen Salzsäure. Die zweiten Zahlen müfsten kleiner ausfallen, wenn ein Theil der Salzsäure chemisch an das Isoamyloxyd gebunden worden wäre, sie waren aber thatsächlich stets eher gröfser als die ersten. Beim Bromwasserstoff hingegen konnte eine Umsetzung mit dem Lösungsmittel so constatirt werden. Aufserdem verhielt das Isoamyloxyd sich der gasförmigen Salzsäure gegenüber wie ein echtes Lösungsmittel, indem die Aufnahmefähigkeit mit sinkender Temperatur anstieg. Die Molekularrotation der HCl fand er zu 2,261 in Uebereinstimmung mit seinen früheren Zahlen 2,211 und 2,265. Auch in Aethyl- und Isoamylalkohol fand keine erhebliche chemische Reaction bei gewöhnlicher Temperatur statt. Das Drehungsvermögen der HCl war in Isoamylalkohol 3,286, in Aethylalkohol 3,365. Dafs der letztere Werth höher ist, schreibt Perkin einem geringen Wassergehalte des Alkohols zu. Chlornatrium wurde untersucht im festen Zustande als Steinsalz. Molekulare Drehung: 4,080. In wässeriger Lösung: 5,068. Chlorlithium zeigte in drei verschieden concentrirten, wässerigen Lösungen ein mit der Verdünnung stark ansteigendes Drehungsvermögen (4,166 bis 4,680). Das elementare Chlor würde am zweckmäfsigsten im flüssigen Zustande untersucht werden, doch sind die experimentellen Schwierigkeiten hierbei sehr grofse. Als ein geeignetes Lösungsmittel erwies sich Kohlenstofftetrachlorid, das bis zu 10 Proc. Chlor aufnimmt. Das molekulare Drehungsvermögen in dieser Lösung betrug 4,344, die Atomrotation beträgt demnach die Hälfte, also 2,172. Dieser Werth ist höher als der in organischen Chloriden gefundene (im Propylchlorid 1,733) und niedriger als der in verdünnten Salzsäurelösungen (4,154). *R.*

W. H. Perkin. Das magnetische Drehungsvermögen einiger Halogenderivate der Fettsäuren, sowie der Essigsäure, Propionsäure, des Phosgens und des Aethylcarbonats [1]. — Die Essigsäure ist bei niederen Temperaturen zum Theil polymerisirt, die Propionsäure aber nicht. Wenn also die Zusammenlagerung der Moleküle zu polymeren Complexen das Drehungsvermögen beeinflufst, so

[1]) Chem. Soc. J. 65, 402—432.

ist eine wesentliche Differenz zwischen den beiden so nahe verwandten Säuren zu erwarten, die mit steigender Temperatur verschwinden mufs. Der Versuch ergab jedoch eine weitgehende Uebereinstimmung der molekularen Drehungsvermögen, so dafs ein Einflufs der Polymerisation also nicht vorliegt. Dafs die Einführung von Halogenen das magnetische Drehungsvermögen aliphatischer Verbindungen vergröfsert, ist schon länger bekannt, ebenso ist schon festgestellt, dafs bei Einführung eines zweiten oder dritten Halogenatoms die Zunahmen andere sind als bei der ersten Substitution. Die vorliegende Arbeit bezweckt, experimentelles Material zur Klärung dieser Verhältnisse beizubringen. Zunächst wurde beim Phosgen, Aethylchloroformat und Aethylcarbonat festgestellt, dafs die Einführung eines zweiten Chloratoms hier einen gröfseren Einflufs ausübt als das erste. Bei den Halogenderivaten der Essigsäure und deren Estern fand sich dagegen, dafs bei der fortschreitenden Chlorirung der Einflufs des Halogens abnimmt, bei fortschreitender Bromirung dagegen ansteigt. Die Resultate des sehr ausgedehnten Versuchsmaterials sind in einer Tabelle der Erhöhungsziffern der Halogenatome niedergelegt. Der Einflufs eines ersten substituirten Chloratoms schwankt für die verschiedenen Muttersubstanzen aufserordentlich (1,450 im Aethylchloroformat bis 1,724 im Aethylchlorpropionat). Das dritte Chloratom hat stets geringeren Einflufs (1,419 in der Trichloressigsäure), beim Brom dagegen ist der Erhöhungsfactor des ersten 3,330 (Bromessigsäure), des dritten aber 3,842 (Aethyltribromacetat). Betreffs der zahlreichen interessanten Einzelheiten mufs auf die Arbeit selbst verwiesen werden. *R.*

W. H. Perkin. Ueber das magnetische Drehungsvermögen von Verbindungen, die vermuthlich Acetylgruppen enthalten oder aus Ketonen entstanden sind. Theil II[1]). — In einer früheren Arbeit[2]) hatte Perkin festgestellt, dafs Monoketone normales Drehungsvermögen besitzen, dafs Diketone und Triketone dagegen anomale Werthe aufweisen, die vermuthen lassen, dafs eine theilweise Umwandlung der Ketone in isomere ungesättigte Hydroxylverbindungen stattgefunden hat. Die vorliegende Abhandlung enthält eine Reihe von Versuchen zur näheren Prüfung dieser Verhältnisse an neuen Substanzen. Besonders hervorzuheben ist der Einflufs, den eine Methylirung auf die tautomere Umlagerung der Ketone ausübt. Das Acetylaceton existirt bei gewöhnlicher Temperatur hauptsächlich in der Form $CH_3.C(OH)=CH.CO.CH_3$.

---

[1]) Chem. Soc. J. **65**, 815—828. — [2]) Daselbst **61**, 800.

Dies wird dadurch bewiesen, dafs die Molekularrotation des von Claisen dargestellten Hydracetylacetons, $CH_3.CH.(OH)CH_2.CO.CH_3$, sich von der des Acetylacetons nur um den Betrag unterscheidet, welcher der gewöhnlichen Differenz zwischen gesättigter und ungesättigter Verbindung der gleichen Constitution zukommt. Das Methylacetylaceton ist bereits als Gemisch beider tautomeren Formen anzusehen und das Dimethylacetylaceton hat reinen Ketoncharakter. Der Eintritt von Methylgruppen begünstigt also die Ketonform zum Nachtheil des hydroxylhaltigen Tautomeren. Ebenso wirkt eine Erhöhung der Temperatur, wie Perkin in mehreren Fällen, besonders beim Allylacetylaceton und beim Aethyläther der Monocarboxyläthylacetessigsäure, nachweisen konnte. Durch einen Zusatz von Essigsäure wird der in Ketonform vorhandene Antheil des Acetylacetons etwas vermehrt, doch ist dieser Betrag kleiner, als in Folge der gänzlichen Inactivität der Essigsäure gegenüber dem hydroxylhaltigen Tautomeren zu erwarten stand. *R.*

G. Moreau. Die Dispersion des magnetischen Drehungsvermögens im ultrarothen Spectrum beim Schwefelkohlenstoff[1]. — Um die Versuchsresultate mit den Ergebnissen der theoretischen Berechnung vergleichen zu können, mufste Moreau zunächst die optische Dispersion des Schwefelkohlenstoffs im ultrarothen Spectrum feststellen. Besondere Rücksicht war darauf zu nehmen, dafs die Refractionsindices von der Temperatur abhängig sind. Aus diesem Grunde war es nöthig, auch die Temperaturcoëfficienten zu ermitteln. Diese sind für das ganze Gebiet nahe gleich und ändern sich in regelmäfsiger Weise mit der Wellenlänge. Folgende Tabelle giebt die erhaltenen Zahlen.

Wellenlänge μ	Temperatur-coëfficient	Brechungsindex bei 23°
0,842	0.000 79	1,601 26
0,944	0,000 78	1,596 24
1,076	0,000 77	1,591 71
1,126	0.000 77	1,590 23
1,244	0,000 75	1,587 02
1,419	0,000 75	1,583 18
1,543	0,000 75	1,580 17
1,715	0,000 73	1,576 66

Im zweiten Abschnitte der Arbeit untersucht Moreau die Abhängigkeit des elektromagnetischen Drehungsvermögens für eine

[1] Ann. chim. phys. [7] 1, 227—258.

bestimmte Strahlenart (D-Linie) von der Stärke des magnetischen Feldes. Er fand, daſs für diese Strahlenart die Drehung der Feldstärke genau proportional ist und konnte daher bei den Messungen im ultrarothen Strahlengebiete die gleichzeitige Drehung des gelben Lichtes als Vergleichsgröſse benutzen. Die im dritten Abschnitte bestimmten magnetischen Drehungsvermögen des Schwefelkohlenstoffs für ultrarothe Strahlen wurden auf die bei gleicher Temperatur beobachteten Indices für gelbes Licht als Einheit bezogen. Auch hier ergab sich übrigens für alle Strahlenarten die Proportionalität zwischen Drehung und Feldstärke. Die beobachteten Verhältnisse des Drehungsvermögens (auf D-Linie = 1 bezogen) sind:

λ	Verhältniſs	λ	Verhältniſs
0,792	0,52	1,126	0,37
0,944	0,48	1,170	0,33
1,076	0,44	1,419	0,32

R.

Luminescenz.

Edgar Buckingham. Ueber einige Fluorescenzerscheinungen [1]). — Daſs die Moleküle elektrolytisch nicht dissociirter Substanzen Fluorescenzerscheinungen zeigen können (z. B. Petroleum), ist schon lange bekannt. Buckingham versuchte auf Anregung von W. Ostwald die Frage zu beantworten, ob auch Ionen zu fluoresciren vermögen, und in der That gelang es ihm, dies bei einigen Substanzen nachzuweisen. Das Eosin (Tetrabromfluorescin) ist eine schwache, zweibasische Säure, deren Dissociation mit der Verdünnung in wässeriger Lösung stark zunimmt. Da hierbei gleichzeitig das Fluorescenzvermögen der Lösungen gröſser wird, so liegt der Schluſs nahe, daſs die Ionen und nicht die Moleküle Träger der Fluorescenz sind, und zwar die Eosinionen, nicht die Wasserstoffionen, weil bei den letzteren Fluorescenz sonst nicht beobachtet wird. Eine Verminderung der Anzahl der Eosinionen durch Zusatz von Säuren setzt, wie zu erwarten war, das Fluorescenzvermögen herab. Starke Säuren sind wirksamer als schwache, ganz wie die Dissociationstheorie dies verlangt. Auch der Einfluſs von zugesetzten Natronsalzen und Basen bestätigte durchweg

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **14**, 129—148.

die Annahme, dafs die Stärke der Fluorescenz von der Menge der vorhandenen Eosinionen abhängt. Aehnliche Resultate ergaben die Beobachtungen an Chininsalzen. Da alle Chininsalze Fluorescenz zeigen, scheint der allen ihren Lösungen gemeinsame Bestandtheil, d. h. das Chininion, die Erscheinung zu veranlassen. Eine Verminderung der Zahl der Chininionen durch geeignete Zusätze bewirkt auch ganz im Einklange hiermit eine starke Abnahme der Fluorescenz. Das Chininion kann (wie auch z. B. manche Metallionen) mit einer oder mit zwei elektrischen Ladungen behaftet sein, wodurch natürlich eine Veränderung auch der anderen Eigenschaften bedingt ist. Buckingham fand, dafs das zweiwerthige Ion ein gröfseres Fluorescenzvermögen besitzt, als das einwerthige. Eine eigenthümliche Herabsetzung der Fluorescenz bei Chininsalzen wurde beobachtet, wenn Halogenionen in der Lösung zugegen waren. Ein Grund für diese Erscheinung konnte jedoch nicht angegeben werden. *R.*

H. Jackson. Beobachtungen über die Natur der Phosphorescenz[1]). — Die zwei Hauptaufgaben einer Untersuchung über die Phosphorescenz sind festzustellen: 1. inwiefern die Eigenschaft zu phosphoresciren abhängt von der chemischen und physikalischen Beschaffenheit der Substanz; 2. welchen Einflufs die Versuchsumstände auf die Erscheinungen haben. Zur Klärung der ersten Frage konnte Jackson zunächst den Nachweis liefern, dafs nicht, wie oft angenommen wird, das Vorhandensein von Verunreinigungen eine unerläfsliche Bedingung ist. Calciumoxyd, Calciumcarbonat, Baryumsulfat, Baryumcarbonat, Magnesiumoxyd, Zinkoxyd, Aluminiumoxyd und Strontiumcarbonat leuchteten im Kathodenlicht sehr stark, obgleich sie nach Möglichkeit rein dargestellt waren. Sehr von Einflufs ist dagegen die Art und Weise, in welcher ein und dasselbe Präparat gewonnen wird. Calciumoxyd aus krystallisirtem Calciumcarbonat phosphorescirt stark, solches aus amorphem Carbonat dagegen fast gar nicht. Für gewöhnlich ist die Phosphorescenzfarbe des Calciumoxyds orange, wenn es im Sauerstoff-Wasserstoffgebläse geglüht wurde, aber blau. Von wie erheblichem Einflufs die Versuchsbedingungen sind, zeigte ein Versuch mit Aluminiumoxyd. Dieses leuchtet bei mäfsig hoher Luftverdünnung carmoisinroth. Bei weiterem Evacuiren glüht es plötzlich hell auf und verliert dann die Fähigkeit zu phosphoresciren. Erst im noch höheren Vacuum tritt diese wieder ein, dann aber ist das ausgesandte Licht blau. Wenn solche

[1]) Chem. Soc. J. 65, 734—744.

Farbwechsel eintreten, so sind sie in allen Fällen derartig, dafs die Farbe mit steigender Verdünnung sich nach Violett hin verschiebt. Die erforderliche Verdünnung, um die Phosphorescenz auszulösen, ist für die einzelnen Stoffe sehr verschieden. Jackson nimmt an, dafs ganz analog der nach Belichtung erfolgenden Phosphorescenz, die von der Kathode ausgehenden kurzwelligen Strahlen anregend wirken. Die Luft ist für diese Strahlen undurchlässig und erst bei höherem Vacuum vermögen die betreffenden Wellen bis zu dem in der Röhre liegenden untersuchten festen Körper vorzudringen. Die Luft selbst wird oft durch die Strahlen zum Phosphoresciren gebracht (Kathodenlicht), wird sie sehr verdünnt, so hört dieses Leuchten naturgemäfs auf. Der elektrische Funken in Gasen dürfte ähnlicher Natur sein, die von Herz beobachtete Auslösung desselben durch ultraviolettes Licht spricht sehr für diese Annahme. Auch die blaue Farbe des Himmels könnte möglicher Weise der Phosphorescenz der oberen Luftschicht unter dem Einflufs kurzwelliger Sonnenstrahlen seine Entstehung verdanken. Jackson führt im Anschlufs an diese originelle Hypothese aus, wie die Sonnenflecken dann mit den gleichzeitig stets auftretenden Störungen des Erdmagnetismus in Beziehung zu setzen sein würden. Manche Substanzen, die keine sichtbare Phosphorescenz zeigen, senden möglicher Weise Strahlen aus, die zu kurzwellig sind, um dem Auge sichtbar zu werden. Die Photographie könnte hier gute Dienste leisten, doch werden die Versuche nicht leicht auszuführen sein wegen der Undurchlässigkeit der Luft und des Glases für derartige Strahlengattungen.

R.

H. Goldstein. Ueber die Einwirkung von Kathodenstrahlen auf einige Salze [1]). — Wird Chlorlithium in einer evacuirten Röhre der Einwirkung der Kathodenstrahlen ausgesetzt, so phosphorescirt es mit hellblauem Lichte. Allmählich nimmt das früher weifse Salz dabei eine heliotrop- bis dunkelviolette Färbung an und in gleichem Mafse läfst die Intensität des ausgestrahlten Phosphorescenzlichtes nach. Die Phosphorescenz und die Färbung treten im Allgemeinen um so leichter ein, je geringer die Gasdichte im Rohre ist. Die violette Färbung bleibt dem Salze, auch wenn die Bestrahlung aufhört, noch geraume Zeit nach dem Versuche. Goldstein bezeichnet sie daher als „Nachfarbe". Der Eintritt trockener Luft in das Vacuum beeinträchtigt die Haltbarkeit der Salzfärbung nur wenig, die geringste Spur von Luft-

---

[1]) Berl. Akad. Ber. 1894, S. 937—945.

feuchtigkeit läſst sie dagegen verschwinden. Wird die Feuchtigkeit dann wieder durch Erhitzen ausgetrieben, so kehrt die Nachfarbe nicht zurück, hierzu ist vielmehr eine erneute Bestrahlung erforderlich. Wird das violette Chlorlithium erhitzt, so nimmt es zuerst eine fleischfarbene bis braunrothe Färbung an („Erhitzungsfarbe“ nach Goldstein) und bei fortgesetztem Erhitzen kehrt die ursprüngliche weiſse Färbung zurück. Chlornatrium zeigt bei nicht sehr trockenem Salze blauweiſse Phosphorescenz, bei trockenem Salz hellblaue, die allmählich in Violett übergeht. Die Nachfarbe ist gelb bis braungelb, die Erhitzungsfarbe dunkelblau bis blauviolett. Die für einige andere Salze beobachteten Färbungen sind folgende:

	Phosphorescenz	Nachfarbe	Erhitzungsfarbe
Chlorkalium . .	blau	heliotrop	blau
Bromkalium . .	grünblau	blau	—
Jodkalium . .	hellgrün	hellgrün	—
Fluorkalium . .	grün	weiſs	—
Kaliumcarbonat	gelbgrün	dunkelblau	—
Bromnatrium .	blauweiſs	rosa	—
Bromlithium .	hellblau	dunkelgrau	—
Jodlithium . .	—	braungelb	—
Jodrubidium .	gelbgrün	gelblich	—

Auſser bei den erwähnten Alkalisalzen wurden Nachfarben sonst nicht beobachtet, auch nicht bei den Salzen der alkalischen Erden, trotzdem diese so glänzende Phosphorescenzen zeigen. Die Beständigkeit der Nachfarben ist an freier Luft keine sehr groſse, vor Allem nicht bei den zerflieſslichen Lithiumsalzen. Im abgeschmolzenen Vacuumrohr halten einige Färbungen sich gut, andere nehmen auch hier ziemlich schnell ab. Ueber die eigentliche Ursache der Nachfarben will Goldstein keine definitive Hypothese aufstellen. Er liefert nur den Nachweis, daſs nicht etwa Verunreinigungen der Salze der Grund für die Veränderungen im Kathodenlichte sind, weil die gleichen Erscheinungen bei Proben verschiedener Herkunft eintraten. Auch die Zerstäubung des Kathodenmaterials ist ohne Belang, denn die Färbung wurde nicht beeinfluſst, wenn die Aluminiumelektrode durch solche aus Stahl oder Nickel ersetzt wurde. Die Möglichkeit, daſs eine Reaction der Salze mit dem Quecksilberdampf vorlag, wurde durch den Nachweis ausgeschlossen, daſs die veränderten Salze kein analytisch erkennbares Quecksilber enthielten. Die Annahme

einer chemischen Veränderung der Salze, z. B. die Bildung von Natriumsubchlorid, hat sehr wenig Wahrscheinlichkeit für sich. Allerdings hat das bei der Elektrolyse des Chlornatriums oder bei Erhitzung desselben mit metallischem Natrium entstehende Subchlorid die gleiche blaue Farbe wie das im Kathodenlicht gefärbte und dann erhitzte Salz. Aber — wenn das blaue Salz aus dem weifsen durch Abgabe von Chlor entstände und dieses beim weiteren Evacuiren der Röhre abgesaugt würde, wie könnte ohne Einleiten von neuem Chlor, nur durch Erhitzen, die Umsetzung zurückgehen? Dafs das beim Erhitzen entstehende weifse Salz kein Chlorid, sondern vielleicht das Oxyd des Natriums sein könne, hält Goldstein für ausgeschlossen, da es bei neuer Bestrahlung genau die dem Chlorid charakteristischen Erscheinungen zeigt. Aufserdem bemerkt Goldstein, dafs das auf chemischem Wege erhaltene Subchlorid sich in Wasser unter Entwickelung von Wasserstoff löst, die gefärbten Salze lösen sich aber genau so wie die ursprünglichen weifsen. Der Zusammenhang mit den Phosphorescenzerscheinungen legt vielmehr den Gedanken nahe, dafs es sich nur um eine Umlagerung der Moleküle in eine labile Gleichgewichtslage handelt, die allmählich, besonders beim Erhitzen, wieder in die alte stabilere — oder erst in eine Zwischenform — umgewandelt wird. *R.*

Raoul Pictet. Experimentaluntersuchung über den Einflufs der Temperaturerniedrigung auf die Phosphorescenzerscheinungen[1]). — Glasröhren mit Füllung von pulverförmigem Schwefelcalcium, Schwefelbaryum und Schwefelstrontium wurden dem Sonnenlichte ausgesetzt und zeigten darauf im Dunkeln die bekannten Phosphorescenzerscheinungen. Wurden die Röhren aber nach der Belichtung in ein Kältebad gebracht (Stickstoffoxydul — 140° oder gekühlter Alkohol — 75°), so liefs die Phosphorescenz nach in dem Mafse, wie die Substanzen sich abkühlten, und zwar so schnell, dafs nur eine Abkühlung der obersten Schicht der Pulverkörner erfolgt sein konnte. Bemerkenswerth ist, dafs die verschiedenartigen Phosphorescenzen (blau, grün, orange) beim Erlöschen ausnahmslos zuletzt einen ockerartigen Ton annahmen. Wenn die Röhren dann langsam wieder auf gewöhnliche Temperatur gebracht wurden, so stellte sich die Phosphorescenz genau in der ursprünglichen Stärke wieder ein. Es scheint also hieraus hervorzugehen, dafs die Phosphorescenzerscheinungen durch einen Bewegungszustand der Moleküle bedingt sind. *R.*

---

[1]) Compt. rend. **119**, 527—529.

Raoul Pictet und Michael Altschul. Ueber das Verhalten der Phosphorescenzerscheinungen bei sehr tiefen Temperaturen[1]). — Eine Anzahl von Glasröhrchen, in denen Sulfide von Calcium, Strontium und Baryum eingeschmolzen waren, wurden eine Minute lang dem Sonnenlichte bei gewöhnlicher Temperatur ausgesetzt und sodann in einen doppelwandigen, mit Stickstoffoxydul gefüllten Cylinder eingesetzt. Nach vier bis fünf Minuten hatten sie dann die Temperatur von — 100° erreicht. Wurden die Röhrchen darauf in einen Dunkelraum gebracht, so zeigten sie erst keine Phosphorescenz. Mit fortschreitender Erwärmung stellte sich dieselbe jedoch ein, ohne dafs eine nochmalige Belichtung erforderlich gewesen wäre. Es ist also anzunehmen, dafs die Erscheinung der Phosphorescenz auf gewissen Molekularerscheinungen der Körper beruht. Durch Abkühlung verringert man nach und nach die Wärmeschwingungen und im gleichen Mafse ist eine Abnahme der Lichtwellen bemerkbar, bis zum gänzlichen Verlöschen der Phosphorescenz. *R.*

J. Dewar. Phosphorescenz und Lichtwirkung bei niederen Temperaturen[2]). — Die Phosphorescenz und Fluorescenz beruhen beide darauf, dafs Lichtwellen absorbirt, in dem betreffenden Körper in solche von gröfserer Wellenlänge umgewandelt und dann wieder emittirt werden. Der Unterschied zwischen beiden Erscheinungen besteht darin, dafs bei der Fluorescenz die Absorption und Emission sich augenblicklich folgen, während bei der Phosphorescenz die Lichtenergie so zu sagen einige Zeit lang latent bleibt. Die Bedingungen für dieses Latentbleiben sind günstiger bei tiefen Temperaturen als bei hohen, vermuthlich wegen der gröfseren Unbeweglichkeit der Moleküle. Dewar beobachtete, dafs die Lichtemission ausnahmslos durch Erwärmen gesteigert wird, dafs aber die Fähigkeit, Licht einzusaugen, in der Kälte zunimmt. Bei Abkühlung auf — 80° oder noch besser auf — 200° wurden fast alle Substanzen phosphorescirend, auch solche, die bei gewöhnlicher Temperatur keine Spur von Phosphorescenz zeigen, wie z. B. Gelatine, Celluloid, Horn, Elfenbein, Paraffin, Eierschalen, Federn, Papier, Blumen, Milch u. s. w. — Besonders hervorzuheben ist die Phosphorescenz der Platinocyanide und der Ketone (Acetophenon, Aethylphenylaceton, Benzophenon u. s. w.), ferner von Asparagin, Hippursäure, Harnstoff, Creatin, Urethan, Succinimid, Triphenylmethan, Salicylsäure u. s. w. — Auch Wasser phosphorescirt, besonders im nicht ganz reinen

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **15**, 386—388. — [2]) Chem. News **70**, 252—253.

Zustande, ebenso Kohlenwasserstoffe, Alkohole und Säuren. — Bemerkenswerth ist die Thatsache, dafs von den Salzen nur die farblosen, nicht die gefärbten phosphoresciren. Ebenso verlieren Glas und Papier diese Eigenschaft durch Färbung, desgleichen Alkohole durch Zusatz von Jod. Die Vermehrung der Phosphorescenz dürfte wohl auf eine Vergröfserung des Absorptionsvermögens in tiefen Temperaturen zurückzuführen sein. Dafs eine Aenderung der Absorptionsverhältnisse in gewissen Fällen eintreten kann, beweist die Entfärbung von Quecksilberoxyd, Jodid und Sulfid bei —80°. *R.*

Ernst Bandrowski. Ueber Lichterscheinungen während der Krystallisation [1]). — Die schon mehrfach beobachteten Lichterscheinungen bei Krystallisationsvorgängen glaubt Bandrowski nicht den bisherigen Anschauungen zufolge aus dem Zusammenstofs der Moleküle erklären zu sollen. Er nimmt vielmehr an, dafs die elektrischen Ladungen der sich bei der Krystallisation zu Molekülen vereinigenden Ionen in Form elektrischer Funken ausgeglichen werden. Es müssen demnach solche Lichteffecte überall da auftreten, wo die elektrolytische Dissociation in einer Lösung plötzlich und in hohem Mafse herabgesetzt wird. In einigen Fällen will er in der That solche Lichterscheinungen „in wahrhaft glänzender Art“ beobachtet haben. Wenn z. B. eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Lösung von Natriumchlorid mit der gleichen Menge Salzsäure vom spec. Gew. 1,12 versetzt wird, so soll man beim Umschütteln ein Aufleuchten der Lösung in blaugrünem Lichte bemerken, ja es sollen sogar stark blitzende, den elektrischen ähnliche Funken auftreten. Der Versuch soll sich sogar zum Vorlesungsexperiment eignen, vorausgesetzt, „dafs der Experimentator die richtige Concentration und Menge der Salzsäure durch Vorversuche ermittelt“. [Dem Ref. sind die Versuche niemals auch nur im Geringsten gelungen.] Beim Zurückdrängen der Dissociation durch Zusatz von Alkohol ist der Lichteffect geringer, aber dafür andauernder (einige Minuten lang!). Beim Kaliumchlorid und beim Kaliumbromid wurden ähnliche Beobachtungen gemacht. Weitere Forschungen auf diesem Gebiete verspricht der Verfasser in nächster Zeit zu veröffentlichen. *R.*

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 15, 323—326.

Photochemie.

G. Lemoine. Experimentaluntersuchung über den der chemischen Lichtwirkung entsprechenden Energieaufwand [1]). — Die Lichtabsorption in einem unter Einfluſs der Bestrahlung reagirenden Gemisch setzt sich zusammen aus der „physikalischen" Absorption, die statthaben würde, auch wenn keine Umsetzung sich abspielte, und einer „chemischen" Absorption, die eine Umwandlung der Lichtenergie in chemische Energie darstellt. An einem Gemisch von Oxalsäure und Eisenchlorid in wässerigen Lösungen versuchte Lemoine die relative Gröſse dieser beiden Theile der Absorption experimentell festzustellen. Die physikalische Absorption wurde zunächst bestimmt als die Summe der Absorptionen in den beiden noch getrennten Lösungen oder richtiger als die Absorption in der Eisenchloridlösung allein, denn die Oxalsäurelösung erwies sich als nahezu vollkommen transparent. Wurden dann die Lösungen zusammengegossen, so trat die photochemische Umsetzung ein und zu der physikalischen Absorption kam die chemische hinzu. Eine Messung der Summe beider Absorptionen ergab indessen das Resultat, daſs die chemische Absorption höchstens den Betrag von einigen Zehntausendsteln der physikalischen erreichen kann. Lemoine schlieſst daraus, daſs keinesfalls etwa die zur Umsetzung von Oxalsäure und Eisenchlorid nöthige Energie durch das Licht geliefert wird. Diese Reaction verläuft exothermisch und es ist wahrscheinlich, daſs, der Ansicht von Berthelot entsprechend, die Wirkung der Bestrahlung nur eine auslösende, so zu sagen katalytische ist. *R.*

Joly. Temperatur und photochemische Wirkung [2]). — Die eine Hälfte einer orthochromatischen Platte wurde durch ein Gemisch aus fester Kohlensäure und Aether abgekühlt, die andere Hälfte wurde durch heiſses Wasser erwärmt. Die Platte wurde so einige Secunden der Belichtung durch ein Spectrum exponirt. Es zeigte sich, daſs die Empfindlichkeit gegen den rothen Theil des Spectrums bis zur Linie E durch die Abkühlung erheblich herabgesetzt war, jenseits dieser Linie, bis weit ins Ultraviolett hinein, dagegen war kein Einfluſs des Temperaturunterschiedes zu bemerken. Eine gewöhnliche, nicht orthochromatische Platte zeigte dieselbe Erscheinung, jedoch in schwächerem Maſse. *R.*

---

[1]) Compt. rend. **118**, 525—528. — [2]) Phot. Arch. **35**, 279—280; Ref. Chem. Centr. **65**, II, 274—275.

H. Luggin. Ueber eine lichtempfindliche Elektrode [1]). — Wie schon früher Becquerel, benutzte Luggin als lichtempfindliche Elektroden Platinplatten, die im Cyansilberbade galvanisch versilbert und darauf in normaler Bromkaliumlösung galvanisch bromirt wurden. Um Polarisationen durch Stromentnahme zu vermeiden, wurden die durch Belichtung erzeugten elektromotorischen Kräfte nicht mittelst Galvanometers, sondern mit einem Quadrantelektrometer gemessen. Als Elektrolyt diente in den meisten Fällen $^{1}/_{10}$-normale Lösung von Bromkalium. Ein wesentlicher Kunstgriff zur Steigerung der Lichtempfindlichkeit besteht darin, dafs die Elektroden vor dem Gebrauch im Dunkeln mit einer Kraft von etwa 1 Volt polarisirt werden. Die so behandelten Elektroden verändern ihr Potential bei andauernder schwacher Belichtung nahezu proportional zur Belichtungsdauer, bis ein für die Lichtstärke charakteristisches Maximum erreicht ist. Darauf nimmt das Potential ziemlich schnell wieder ab. Es lag der Gedanke nahe, dafs die Aenderung des Potentials der Lichtstärke proportional sein würde, doch bestätigten die Versuche diese Vermuthung nicht, vielmehr ergab sich, dafs für kleinere Lichtstärken die Empfindlichkeit der Elektroden eine relativ gröfsere ist. Nicht minder auffallend, doch mit dem eben Erwähnten im Einklange stehend, ist der Umstand, dafs die Empfindlichkeit sogar für dieselbe Lichtquelle eine andere wird, wenn zwischendurch kurze Zeit mit einer stärkeren Lichtquelle belichtet wurde. Ein continuirlich wirkender Lichtstrahl scheint jedoch denselben Effect hervorzubringen, wie ein langsam intermittirender von gleicher durchschnittlicher Helligkeit. Es ergiebt sich also aus diesen Beobachtungen, dafs die Empfindlichkeit einer Elektrode für dieselbe Lichtstärke je nach den Umständen eine recht verschiedene sein kann. Die Brauchbarkeit der Elektroden zu photometrischen Zwecken wird dadurch natürlich stark beeinträchtigt. *R.*

Max Roloff. Beiträge zur Kenntnifs der photochemischen Wirkung in Lösungen [2]). — Die Arbeit stellt einen Versuch dar, auf Grund der bisherigen Ergebnisse der Theorie der Lösungen solche chemische Umsetzungen in wässerigen Lösungen zu untersuchen, bei denen die Lichtwirkung eine entscheidende Rolle spielt. Der erste der behandelten Fälle ist eine bereits von Eder [3]) als lichtempfindlich erkannte Mischung der wässerigen Lösungen von Quecksilberchlorid und Ammoniumoxalat. Die nur unter der Ein-

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 14, 385—393. — [2]) Daselbst 13, 327—365. — [3]) Wien. Akad. Ber. [2] 1879.

wirkung des Lichtes verlaufende Reaction wurde von Eder durch folgendes Schema dargestellt: $2 HgCl_2 + C_2O_4(NH_4)_2 = Hg_2Cl_2 + 2CO_2 + 2NH_4Cl$. Durch die Untersuchungen von Roloff ergab sich nun zunächst, daſs hier nicht die undissociirten Moleküle in Wirkung treten, sondern daſs eine Umsetzung zwischen den Ionengattungen vorliegt. Die nächste Frage, welche Ionen sich an der Reaction betheiligen, konnte durch eine Reihe von Versuchen dahin entschieden werden, daſs die Wirkung des Lichtes sich als ein Austausch der elektrischen Ladungen zwischen den Mercuriionen und den Oxalsäureionen darstellt, also dem Schema: $2\overset{++}{Hg} + \overset{--}{C_2O_4} = 2\overset{+}{Hg} + 2CO_2$ gemäſs verläuft. Auf Grund dieser Erkenntniſs unternahm Roloff sodann den Versuch, durch Vermehrung der reagirenden Ionenmengen eine erhöhte Lichtempfindlichkeit des Gemisches zu erzielen. In der That konnte dieselbe auf den $3^1/_2$ fachen Werth gesteigert werden, wenn an Stelle des Quecksilberchlorids das entsprechende Nitrat verwendet wurde. Die zweite von Roloff behandelte Lichtreaction ist die Einwirkung von Brom auf Oxalsäurelösungen, die sich zwar auch schon im Dunkeln abspielt, jedoch im Lichte erheblich beschleunigt wird. Die Untersuchung des Reactionsverlaufes bei Ausschluſs der Lichtwirkung ergab auch hier als eigentlichen Grund der Umsetzung einen Austausch elektrischer Ladungen. Das Oxalsäureion $\overset{--}{C_2O_4}$ giebt seine beiden negativen Elektricitätsquanta an das Br_2-Molekül ab, indem also Bromwasserstoffionen und freie CO_2-Moleküle entstehen. Die Fähigkeit des Bromwasserstoffs, das noch vorhandene freie Brom anzulagern und dadurch an der Reaction zu verhindern, bedingt eine wesentliche Complication des Verlaufes. Die Anlagerung des Broms an den Bromwasserstoff und die verwandten Reactionen wurden von Roloff auf Grund des Massenwirkungsgesetzes in einem besonderen Abschnitte eingehend behandelt und qualitativ und quantitativ klargestellt. Nachdem so der Mechanismus der im Dunkeln verlaufenden Reaction in erforderlicher Weise aufgeklärt war, konnte die Frage in Angriff genommen werden, in welcher Weise der beschleunigende Einfluſs des Lichtes sich darstellt. Die zu diesem Zwecke unternommenen Versuche machen es sehr wahrscheinlich, daſs die Inactivirung der Brommoleküle durch Anlagerung an die allmählich entstehenden Bromionen im Lichte nicht denselben Betrag erreicht wie im Dunkeln, vermuthlich, weil durch die Belichtung auch die im Dunkeln inactiven Br_2-Gruppen befähigt werden, mit den Oxalsäureionen zu reagiren. In zweiter Linie

bewirkt die Bestrahlung auch eine Beschleunigung des Elektricitätsaustausches zwischen den reagirenden Ionen selbst, so dafs die Umsetzung im hellen Sonnenlichte etwa fünfmal so schnell verläuft wie im Dunkeln. *R.*

S. Rideal. Ueber den Jodkaliumzersetzungswerth des Sonnenlichtes in den Hochalpen [1]). — Angesäuerte Jodkaliumlösungen wurden der Belichtung durch die Sonne ausgesetzt. Das ausgeschiedene Jod wurde mit Natriumhyposulfit titrirt. Die Verschiedenheit der Temperatur, sogar das theilweise Einfrieren der Lösung, wurde nicht in Rechnung gezogen. Die angeführte Zahlentabelle hat höchstens Interesse für die Meteorologie, ihre Zuverlässigkeit scheint vom chemisch-physikalischen Standpunkte aus sehr zweifelhaft. *R.*

A. Richardson. Ueber die Zersetzung der Oxalsäure unter Einwirkung des Sonnenlichtes [2]). — Von Downes und Blunt und von Duclaux ist bereits früher beobachtet worden, dafs die Oxalsäure sich bei Belichtung in wässeriger Lösung in Kohlensäure und Wasser spaltet. Dafs als Nebenproduct dabei Wasserstoffsuperoxyd auftritt, war ihnen aber entgangen. Richardson exponirte eine 5 proc. Lösung reiner Oxalsäure in Wasser fünf Tage lang dem Sonnenlicht und konnte nach dieser Zeit deutliche Spuren von Wasserstoffsuperoxyd darin nachweisen mit Titansäurelösung, Jodkalium und durch die Aether-Chromsäurereaction, die freilich im vorliegenden Falle nur unter besonderen Vorsichtsmafsregeln brauchbar ist. Als nothwendige Bedingung für die Superoxydbildung erwies sich die Anwesenheit einer genügenden Menge Sauerstoff; in luftdicht verschlossenen Gefäfsen zerfällt die Oxalsäure in Kohlensäure und Wasser. Um Klarheit über den Mechanismus der sich im einen und im anderen Falle abspielenden Reaction zu gewinnen, untersuchte Richardson zunächst das Verhalten von Oxalsäurelösungen im Dunkeln. Er fand in Uebereinstimmung mit früheren Beobachtern, dafs verdünnte Lösungen sich allmählich zersetzen, concentrirte dagegen unzersetzt haltbar sind. Ein zerstörender Einflufs der sich bei ungenügender Sterilisation bildenden Pilzvegetation war nicht zu bemerken. Bei höheren Temperaturen (100°) bleiben die Lösungen mittlerer Concentration unverändert, eine kalt gesättigte Lösung dagegen entwickelt reichlich Kohlensäure und Ameisensäure. Die Lichtstrahlen, und zwar die blauen, nicht aber die rothen, be-

---

[1]) Chem. News **70**, 90—91. — [2]) Chem. Soc. J. **65**, 450—470.

fördern die Reaction aufserordentlich. Bei genügender Expositionsdauer wird die gesammte vorhandene Oxalsäure in Kohlensäure zerlegt, was durch besondere Versuche quantitativ festgestellt wurde. Ein Zusatz von Schwefelsäure, der im Dunkeln gänzlich wirkungslos bleibt, beschleunigt die Umsetzung im Lichte erheblich, um so mehr, je concentrirter die Schwefelsäure ist. Besondere Aufmerksamkeit wurde auf die Bildung des Wasserstoffsuperoxyds verwandt. Bei völligem Ablauf der Oxalsäurespaltung verschwand das Superoxyd am Schlusse der Umsetzung wieder, auch wenn die genügende Menge von Sauerstoff vorhanden war. Sehr beeinflufst wird die Bildung des Superoxyds durch die Gegenwart von Schwefelsäure. Während die entstandene Menge sonst eine lange Zeit hindurch stetig ansteigt, erreicht sie in schwefelsaurer Lösung sehr bald ein Maximum und nimmt von da an bis zu Ende der Reaction ab. Da Sauerstoff zur Bildung des Superoxyds erforderlich ist, wird dessen Entstehung befördert durch einen die Lösung durchstreichenden Sauerstoffstrom, behindert durch einen Kohlensäurestrom. Von der Concentration der Oxalsäure ist die Menge des Superoxyds ebenfalls abhängig. Die concentrirten Oxalsäurelösungen zersetzen sich relativ weniger als die verdünnten und die dabei entstehende Menge Superoxyd ist ein kleinerer Bruchtheil ($^1/_{10}$) der nach der Gleichung: $H_2C_2O_4 + O_2 = 2CO_2 + H_2O_2$ geforderten, als bei verdünnten Lösungen ($^7/_{10}$). Wird der Oxalsäurelösung von vorn herein Superoxyd zugesetzt, so findet im Dunkeln auch bei Gegenwart von Schwefelsäure für gewöhnlich keine Umsetzung statt, nur bei 100° wird reichlich Kohlensäure entwickelt. Im Lichte wird das Superoxyd durch die Oxalsäure reducirt, wenn nicht genügend freier Sauerstoff für die Reaction: $H_2C_2O_4 + O = 2CO_2 + H_2O$ vorhanden ist. Wird letzterer aber zugeführt, so bleibt die Superoxydmenge nahezu unangegriffen dieselbe. Bei der Zersetzung der reinen Oxalsäurelösung wird man also annehmen müssen, dafs, so lange im Wasser genügender Luftsauerstoff gelöst ist, die Reaction nach dem Schema erfolgt: $H_2C_2O_4 + O_2 = 2CO_2 + H_2O_2$. Sowie aber ein Mangel an solchem eintritt — besonders bei der durch Schwefelsäurezusatz stark beschleunigten Reaction — wird das Superoxyd zerlegt: $H_2O_2 = H_2O + O$, und nunmehr zersetzt sich die Oxalsäure in Kohlensäure und Wasser: $H_2C_2O_4 + O = 2CO_2 + H_2O$. Das Auftreten eines Maximums der Superoxydmenge nach kurzer Zeit wird dadurch erklärlich. Zum Schlusse der Arbeit giebt Richardson eine neue Vorrichtung an zur Absorption von Kohlensäure durch Barytwasser. *R.*

R. Ed. Liesegang. Lichtempfindliche Nickelsalze [1]). — Das unlösliche Nickeloxalat kann durch Zusatz von Kaliumoxalat zur Lösung gebracht werden. Diese Lösung wird lichtempfindlich, wenn organische Säuren (Citronensäure, Milchsäure) zugegen sind. Bei Gegenwart von Quecksilbernitrat wird das Kaliumnickeloxalat im Lichte schnell unter Schwärzung zersetzt. Oxalsäure, Ameisensäure und andere organische Säuren heben die Lichtempfindlichkeit des Kaliumnickeloxalat-Quecksilbernitratgemisches aber auf. Nickelacetat und Rhodanammon färben geleimtes Papier grün. Bei Belichtung nimmt die Färbung einen dunkleren Ton an. Eine reine Nickelacetatlösung zeigt die interessante Erscheinung der Krystallisationsbeförderung durch das Licht. *R.*

J. Wiesner. Einfluſs der sogenannten chemischen Lichtintensität auf den Gestaltungsproceſs der Pflanzenorgane [2]). — Nach dem von Bunsen angegebenen photometrischen Verfahren mit lichtempfindlichem Papier wurde festgestellt, daſs in unbelaubten Waldbeständen die Lichtintensität bereits stark geschwächt wird, und daſs sie in belaubten Beständen auf einen schwachen Bruchtheil des ursprünglichen Werthes herabsinkt. Die immergrünen Gewächse schieben die zur Entwickelung das Licht gebrauchenden Knospen deshalb bis an die Peripherie des alten Laubbestandes vor, bei den im Winter entlaubten Bäumen können dagegen die Knospen auch an tiefer gelegenen Stellen zur Ausbildung gelangen, da der entlaubte Baum das zum Wachsthum erforderliche Licht durchläſst. Von Sträuchern und Kräutern können im Laubwalde nur solche gedeihen, die entweder ihre Knospen oder Blätter vor den Bäumen entfalten oder die zur Entwickelung nur einer geringen Lichtmenge bedürfen (Cornus sanguinea). *R.*

J. J. Hummel. Lichtwirkung auf technische Farbstoffe [3]). — Das zur Untersuchung dieser Frage eingesetzte Comité (Secretair J. J. Hummel) hat seine Versuche fortgesetzt und diesmal die gelben und orangefarbenen Farbstoffe in Betracht gezogen. Gefärbte Wolle- und Seideproben wurden dem Sonnenlichte mehrere Monate hindurch ausgesetzt und je nach der Stärke des Ausbleichens wurden die entsprechenden Farbstoffe eingetheilt in fünf Classen: sehr flüchtig, flüchtig, mäſsig beständig, beständig, sehr beständig. Unter der ersten Classe sind eine ganze Reihe von Farbstoffen, die im Laufe eines Monats schon vollständig

---

[1]) Phot. Arch. 35, 83—84; Ref.: Chem. Centr. 65, I, 884. — [2]) Wien. Akad. Ber. 102, I, 201; Naturw. Rundsch. 1894, S. 160—162. — [3]) Chem. News 70, 154—155, 169—170, 183—184.

verschwunden waren. Da eine Wiedergabe der Tabellen in Kürze nicht möglich ist, sei dieserhalb auf die Originalarbeit verwiesen. Als allgemeine Ergebnisse werden die folgenden angeführt. Unter den mehr oder weniger lichtunechten Farbstoffen befinden sich alle basischen Farbstoffe, alle Nitrophenole, ausgenommen Palatinorange (Ammoniumsalz des Tetranitro-γ-diphenols) und alle hellen Gelbtöne, die sich aus den natürlichen Farbstoffen ableiten mit Hülfe von Aluminium- oder Zinnbeizen, ausgenommen die Waufarben. Auch verhältnifsmäfsig viel Azofarbstoffe finden sich in dieser Gruppe. Der deutliche Uebergang des Pikrinsäuregelbs in Orange ist schon länger bekannt und wird auf eine Reduction durch das Sonnenlicht zurückgeführt. Der ähnliche Uebergang des Aurantiaorange in Braun scheint noch nicht früher beobachtet zu sein. Unter den ziemlich beständigen bis sehr beständigen gelben Farbstoffen gehören die bei Weitem meisten der Gruppe der Azofarbstoffe an. Besonders wichtig sind diejenigen, welche die Salicylsäure als integrirenden Bestandtheil enthalten. Dieselben besitzen nicht allein die Fähigkeit, mit Chrom- und Aluminiumbeizen sehr beständige Lacke zu bilden, sondern häufig sind die Farben auch in hohem Grade lichtecht bei Abwesenheit von Beizen. Von Wichtigkeit ist die Bemerkung, dafs die mit Aluminium gebeizten Farben praktisch ebenso echt sind als die mit Chrombeizen fixirten, da die ersteren gewöhnlich leuchtender und reiner gelb sind. Die Zinnbeize scheint in Verbindung mit den meisten Azofarbstoffen unvortheilhaft zu sein, so schätzenswerth sie auch bei den natürlichen Farbstoffen zur Hervorbringung von brillanten gelben und orangefarbenen Tönen ist, wahrscheinlich weil die ersteren für die reducirende Wirkung der Beize (Stannochlorid) zugänglich sind. Die Azooxyfarben sind sehr lichtecht. Obwohl sie auf Wolle fleckige Färbung erzeugen, eignen sie sich sehr gut für Seide und Baumwolle. Ebenfalls interessant ist die kleine Gruppe der Tartrazin enthaltenden Farbstoffe, die sich durch Lichtechtheit und brillante und reine Töne auszeichnen. Alizarinorange ist ebenfalls als sehr haltbar hervorzuheben, im Gegensatz zu den sonstigen Alizarinfarben. Von den natürlichen gelben Farbstoffen sind aufser dem Wau auffallend wenige lichtecht, und zwar nur die mit Chrombeizen erhaltenen olivengelben Töne. Die allgemein verbreitete Meinung, dafs die aus dem Kohlentheer gewonnenen Farbstoffe nicht so haltbar seien als die natürlichen, wird durch die vorliegenden Versuche also durchaus widerlegt. Mit viel gröfserem Rechte kann man gerade das Gegentheil behaupten, besonders für die gelben und rothen Farbstoffe. *R.*

R. Ed. Liesegang. Nascirendes Silber [1]). — Nach Annahme des Verfassers soll in der mit einem Entwickler versetzten Silberlösung das Silbersalz momentan reducirt werden, dagegen soll längere Zeit verstreichen, ehe das suspendirte Silber aus der Lösung abgeschieden wird. Das Vorhandensein von Krystallisationscentren befördert diesen letzteren Procefs natürlich erheblich, indem sich die Silbermoleküle an ihnen zusammenballen. Bei der Entwickelung einer photographischen Platte würden die belichteten Stellen als solche Krystallisationscentren anzusehen sein. *R.*

R. Ed. Liesegang. Das latente Bild [2]). — Von Kogelmann ist berechnet worden, dafs ein isolirtes Bromsilberkorn einer Trockenplatte den mittleren Durchmesser 0,001 mm besitzt. Da nun der Durchmesser eines Bromsilbermoleküls auf 0,000001 mm geschätzt werden kann, so würde ein solches Korn 1000 Millionen Einzelmoleküle enthalten. Wenn nach Kogelmann nur $^1/_{1000}$ des in der Trockenplatte vorhandenen Bromsilbers durch das Licht verändert wird, so besagt dies also, dafs nur die Oberfläche eines Kornes eine chemische Umwandlung erleiden kann. Hierfür spricht auch der Umstand, dafs die Einwirkung von Ferribromid das latente Bild zerstört, denn die Lösung desselben kann nur an die Oberfläche, nicht aber ins Innere des Kornes gelangen. Liesegang glaubt nun, dafs aus diesem Grunde eine chemische Theorie nicht allein im Stande ist, den Uebergang des latenten in das sichtbare Bild zu erklären, sondern dafs noch eine fermentartige Wirkung der an der Oberfläche des Kornes liegenden Moleküle auf die inneren bei dem Reductionsvorgang hinzukommen mufs. *R.*

G. Bredig. Die elektromotorische Reihe der photographischen Entwickelungsflüssigkeiten [3]). — Der nach dem Schema $2\,HgBr + R + H_2O = 2\,Ag + 2\,HBr + RO$ verlaufende Procefs der Entwickelung einer photographischen Platte läfst sich als ein galvanischer Vorgang auffassen. Das AgBr wirkt als Oxydationsmittel, indem es negative Br-Ionen in die Lösung entsendet und seine positiven $\overset{+}{Ag}$-Ionen zu entladen sucht. In der Spannungsreihe der Oxydationsmittel würde es zwischen Kaliumferrooxalat und Natriumsulfit zu stehen kommen. Ein Zusatz von Bromkalium setzt die elektrolytische Dissociation des Bromsilbers herab,

---

[1]) Phot. Arch. 35, 129—133; Ref.: Chem. Centr. 65, I, 1074. — [2]) Daselbst, S. 305—308; Ref.: Chem. Centr. 65, II, 907—908. — [3]) Maandbl. f. Naturw. 19, 56—59; Ref.: Chem. Centr. 66, I, 307.

vermindert also die Ionenzahl und verlangsamt damit den Procefs der Entwickelung, was in der photographischen Technik schon seit längerer Zeit bekannt ist und benutzt wird. Die Wirksamkeit einer Entwickelungsflüssigkeit auf das Bromsilber ist durch den Potentialunterschied zwischen Bromsilber und dem Entwickler bedingt. Je gröfser dieser Unterschied ist, desto energischer wirkt der Entwickler, und die Brauchbarkeit eines solchen läfst sich also sehr einfach durch eine Messung seines Potentials gegen die Lösung zahlenmäfsig ausdrücken. Ist das Potential des Entwicklers kleiner als dasjenige des Bromsilbers, so findet naturgemäfs keine Entwickelung statt, es kann im Gegentheil das Bromsilber dann regenerirt werden. Dafs die Concentration, mit der ein Entwickler angewendet wird, von erheblichem Einflufs sein kann, ist nach dem Vorhergehenden selbstverständlich. *R.*

R. Ed. Liesegang. Zur Theorie der chemischen Entwickelung [1]). — Unbelichtetes Bromsilber schwärzt sich im Entwickler, wenn es mit metallischem Silber in Berührung gebracht wird. Hieraus ist nach Ansicht des Verfassers zu erklären, dafs bei zu langer Entwickelung einer belichteten Platte Verschleierung eintritt. Das an den belichteten Stellen durch die Entwickelung gebildete metallische Silber wirkt auf die benachbarten unbelichteten und daher für gewöhnlich vom Entwickler nicht angegriffenen Bromsilbermoleküle reducirend unter Bildung von Silberbromür, das nunmehr vom Entwickler weiter zu Silber umgewandelt wird. Das neue Silberatom wirkt auf die nächsten Bromsilbermoleküle ein und so findet eine allmähliche Vermischung der Grenzen zwischen den belichteten und unbelichteten Theilen statt. Liesegang glaubt, dafs diese Theorie einer Erklärung durch galvanische Vorgänge vorzuziehen sei. *R.*

R. Ed. Liesegang. Entwickler für Eisenoxalatbilder [2]). — Auf Papier belichtetes Ferrioxalat und Kaliumferrioxalat werden gleichmäfsig zu Ferrosalzen reducirt. Ein wesentlicher Unterschied zeigt sich aber bei Behandlung mit p-Amidophenol. Die Ferrioxalatbilder werden hierdurch an den unbelichteten, die Kaliumferrioxalatbilder an den belichteten Stellen kräftig lila gefärbt. Die Ferrioxalatbilder sind dabei viel intensiver als die anderen. Ferrocyankalium ist für Kaliumferricitratbilder ein brauchbarer Entwickler, die belichteten Stellen werden hierdurch intensiv blau gefärbt, die unbelichteten sollen weifs

[1]) Phot. Arch. 35, 81—83; Ref.: Chem. Centr. 65, I, 884. — [2]) Phot. Arch. 35, 113—115; Ref.: Chem. Centr. 65, I, 982.

bleiben. Für Ferrioxalatbilder ist Ferrocyankalium weniger geeignet, die unbelichteten Stellen werden zwar tiefblau, doch erscheinen auch die belichteten schwach blau verändert. Kaliumdichromat färbt das Ferrioxalatpapier an den belichteten Stellen grün, die nicht belichteten bleiben farblos. Werden die Ferrioxalatbilder im unentwickelten Zustande einige Tage im Dunkeln aufbewahrt, so verlieren die belichteten Stellen die Fähigkeit, Silbersalze zu reduciren. Das Ferrooxalat scheint durch den Luftsauerstoff wieder in Ferrioxalat überzugehen. *R.*

R. Ed. Liesegang. Zur Chemie der Entwickler [1]). — Die von Liesegang aufgestellte Hypothese, dafs die aromatischen Entwickler zerfallen unter Abspaltung von Wasserstoffsuperoxyd und Hydrazin oder Hydroxylamin, ist von Lumière und Seyewetz dadurch widerlegt worden, dafs keines dieser Zerfallproducte in der Entwickelungsflüssigkeit nachgewiesen werden konnte und dadurch, dafs auch die Art der Entwickelung eines Gemisches von Benzol und Hydroxylamin verschieden ist von der des p-Amidophenols. Liesegang bemerkt dem gegenüber, dafs er seine Hypothese nur als „Arbeitshypothese“ benutzt habe und dafs er sich den Zerfall vielmehr nach Art der elektrolytischen Dissociation denkt. *R.*

R. Ed. Liesegang. Entwickler für Bromsilbergelatine [2]). — Als Entwickler für Trockenplatten sind brauchbar: Mischungen aus Ferrosulfat und o-Amidophenol, aus Ferrosulfat und Natriumcarbonat, aus aromatischen Entwicklern und Natriumcarbonat, aus Ferrosulfat und Natriumsulfit. Nicht brauchbar sind: Die Sulfoderivate des Dihydroxylamins und des Hydroxylamins, das phenylhydrazinsulfosaure Kali und Stannosalze. Es ist vortheilhaft, Bromsilberplatten durch Behandeln mit zwei getrennten Lösungen zu entwickeln. Erstens sind die Entwickler dann haltbarer und zweitens kann man auch unlösliche Stoffe als Entwickler benutzen. Wird ein Bromsilberbild erst in Natriumcarbonat, dann in Ferrosulfat gebracht, so entsteht auf der Platte ein Niederschlag von Ferrocarbonat, das noch kräftiger wirkt als Kaliumferrooxalat. Ein etwa in der Schicht gebildeter Niederschlag kann durch Auswaschen mit Säuren leicht wieder entfernt werden. *R.*

Gebr. Lumière und Seyewetz. Ueber eine neue Classe von Entwicklern [3]). — Als Entwickler werden empfohlen: Phenyl-

[1]) Phot. Arch. **35**, 369—371, 385—387; Ref.: Chem. Centr. **66**, I, 307. — [2]) Phot. Arch. **35**, 115—117; Ref.: Chem. Centr. **65**, I, 983. — [3]) Phot. Arch. **35**, 291—293; Ref.: Chem. Centr. **65**, II, 907.

hydroxylamin sowie p- und o-Tolylhydroxylamin, die aus dem Hydroxylamin entstehen, indem ein Wasserstoffatom durch aromatische Radicale ersetzt wird. Vor den isomeren Amidophenolen haben diese Entwickler den Vorzug, dafs sie nicht nur wie jene in alkalischer, sondern auch in rein wässeriger Lösung Verwendung finden können. *R.*

G. A. Le Roy. Ueber die Entwickelung des latenten photographischen Bildes durch die Alkalisuperoxyde [1]). — Die reducirenden Eigenschaften der Superoxyde in wässeriger Lösung können zur Entwickelung photographischer Platten benutzt werden. Doch ist zu bemerken, dafs die Wirkung der Alkalisuperoxyde derjenigen der anderen in der Photographie gewöhnlich benutzten Entwickler bedeutend nachsteht. Die Expositionszeit der Platten mufs verlängert werden und überdies wird das entwickelte Bild, das aus einem Gemisch von metallischem Silber und Silberoxyd besteht, beim Fixiren in Hyposulfit- oder Sulfocyankaliumlösungen wieder geschwächt. *R.*

R. Ed. Liesegang. Neue Entwickler für Eisenchloridbilder [2]). — Eisenchloridpapier wird durch Belichtung entfärbt in Folge der Reduction des Chlorids zu Chlorür. Die Entwickelungsmethoden beruhen auf dem verschiedenen Verhalten der beiden Salze gegen die Entwickler. Durch salzsaures Paraamidophenol und Hydrochinon wird das unbelichtete Ferrisalz blauschwarz gefärbt, während das Ferrosalz an den belichteten Stellen unverändert bleibt. Durch Behandlung mit Wasser wird letzteres herausgelöst, die durch den Entwickler geschwärzten Stellen werden nicht verändert. Diamidophenol und Rhodansalze färben die unbelichteten Stellen purpurroth, doch wird die Farbe durch Wasser wieder ausgewaschen, die Reaction ist also praktisch nicht zu verwenden. Ammoniummolybdat giebt mit dem Eisenchlorür eine tiefbraune Färbung, mit dem Eisenchlorid einen weifsen Niederschlag. Beim Auswaschen mit Wasser wird der braune Farbstoff aufgelöst und an den nicht belichteten Stellen niedergeschlagen, so dafs sich das Bild umkehrt. Das Umgekehrte findet bei Verwendung von Fluoresceïn statt. Dieses giebt mit Eisenchlorid einen rothschwarzen Niederschlag, der beim Auswaschen auf die belichteten Stellen übergeht, so dafs ein umgekehrtes Bild entsteht. Methylviolett färbt sowohl die belichteten wie die unbelichteten Stellen violett, allerdings mit verschiedener Intensität, doch sind die Tonunter-

---

[1]) Compt. rend. 119, 557. — [2]) Phot. Arch. 35, 33—34; Ref.: Chem. Centr. 65, I, 535—536.

schiede für eine praktische Verwendung zu gering. Ammoniumvanadat färbt die belichteten Stellen olivengrün. *R.*

R. Ed. Liesegang. Lichtgerbung [1]). — Die beim Lichtdruckverfahren, Kohledruck u. s. w. als lichtempfindliche Substanz verwendete Chromgelatine hat den Nachtheil, dafs sie stets frisch dargestellt werden mufs, da sie bei längerem Liegen auch im Dunkeln ihre Quellungsfähigkeit verliert. Die Versuche des Verfassers, eine von diesem Nachtheile freie Substanz als Ersatz zu finden, sind bisher erfolglos geblieben. Nur das Bromsilber könnte in einigen Fällen verwendbar sein. *R.*

Izarn. Neue Verwendung der Chromgelatine [2]). — Der Verfasser hat die Bemerkung gemacht, dafs ein Chromgelatineüberzug Silberspiegel gegen die Einwirkung der atmosphärischen Gase, besonders gegen den Schwefelwasserstoff schützt. Er hat deshalb Versuche angestellt, die Spiegel der Teleskope zu gelatiniren und dadurch haltbarer zu machen. Nach den Beobachtungen der Sternwarte zu Toulouse hat sich dieses Verfahren in hervorragendem Mafse bewährt. *R.*

R. Ed. Liesegang. Neue Fixirsalze [3]). — Liesegang theilt Beobachtungen mit über eine Anzahl von Stoffen, die in der Photographie zum Fixiren, d. h. Herauslösen des unzersetzten Silberhalogens aus der Platte, zu verwenden sind. Methylamin bietet keine wesentlichen Vorzüge vor dem Ammoniak. Thiosinamin löst Chlorsilber nach Valenta im gleichen Mafse wie Fixirnatronlösung. In concentrirten Rhodanaluminiumlösungen ist Chlorsilber sehr leicht löslich, beim Zusatz von Wasser fällt es wieder aus. Bei Zusatz von Salzlösungen wird Rhodansilber abgeschieden. Rhodanammonium und der isomere Sulfoharnstoff lösen Chlorsilber gleich gut, wenn ihre Lösungen concentrirt sind. Durch Wasserzusatz fällt das Chlorsilber aus der Rhodanammoniumlösung wieder heraus, aus der Sulfoharnstofflösung dagegen nicht. Cyanamid und sulfocyansaures Guanidin lösen Chlorsilber nicht. Natriumxanthogenat löst Chlorsilber und Bromsilber, sulfocarbonsaures Natron dagegen löst die beiden Haloide nicht. *R.*

R. Ed. Liesegang. Rhodanammon, Sulfocarbamid und Thiosinamin [4]). — Wie bereits mitgetheilt wurde (s. vorst. Ref.), ist das Rhodanammonium als Fixirmittel nicht zu gebrauchen, weil es beim Verdünnen mit Wasser das Chlorsilber wieder ausfallen

---

[1]) Phot. Arch. 35, 65—67; Ref. Chem. Centr. 65, I, 793. — [2]) Compt. rend. 118, 1314—1315. — [3]) Phot. Arch. 35, 17—20; Ref.: Chem. Centr. 65, I, 447. — [4]) Phot. Arch. 35, 97—98; Ref.: Chem. Centr. 65, I, 896.

läfst. Sulfoharnstoff hat diesen Nachtheil zwar nicht, bei Gegenwart von Silbernitrat entsteht jedoch ein voluminöser weifser Niederschlag, was beim Auscopirprocefs störend wirkt. Thiosinamin verhält sich wie Sulfoharnstoff, die entstehende Fällung ist jedoch im Ueberschufs von Thiosinamin, Silbernitrat und auch von Wasser leicht löslich. Der Verwendung des Thiosinamins als Fixirmittel steht also nichts entgegen. *R.*

J. M. Eder. Kallitypie, Similiplatinprocefs [1]). — Die chemische Umsetzung bei Belichtung des mit Silberoxalat und Ferrioxalat präparirten „Kallitypiepapier II" von Nicol soll nach den Gleichungen verlaufen: $Fe_2(C_2O_4)_3 = 2\,FeC_2O_4 + 2\,CO_2$, $2\,FeC_2O_4 + Ag_2C_2O_4 = Fe_2(C_2O_4)_3 + 2\,Ag$, so dafs also schliefslich Silber ausgeschieden wird. Die Entwickelung erfolgt durch Kaliumoxalat, welches das belichtete Silberoxalat kräftig reducirt. Das Similiplatinpapier von E. Boidin wird in ähnlicher Weise hergestellt durch Präpariren mit Silberoxalat und Natriumferrioxalat. Die Lichtreaction verläuft hier in ganz analoger Weise, die Entwickelung erfolgt durch heifse Wasserdämpfe. Beide Processe sind dem der Platinotypie ganz analog und ebenso wie dort befördern die Alkalioxalate die secundäre Reaction des Metalles. *R.*

E. Valenta. Versuche über den praktischen Werth des Similiplatinpapiers und Nicol's Kallitypiepapier [2]). — Das Similiplatinpapier von Boidin wurde unter einem Negativ so lange belichtet, bis die tiefsten Schatten rothviolett erschienen, und dann mit heifsem Wasserdampf behandelt. Fixirt wurde mit einer Lösung aus 1000 g Wasser, 80 g Fixirnatron und 20 bis 40 ccm 1 proc. Goldchloridlösung. Die blauschwarzen Bilder stehen hinter den Platinotypien weit zurück in Wärme des Ions und Wiedergabe der Halbtöne. Das Kallitypiepapier Nr. 2 von Nicol liefert je nach Behandlung beim Entwickeln blauschwarze oder purpurrothe Töne. Auch hier liefsen die erhaltenen Copien vieles zu wünschen übrig. *R.*

R. Ed. Liesegang. Platintonung [3]). — Der Procefs der Platintonung besteht darin, dafs alles Silber der Copie durch Platin ersetzt wird nach der Gleichung: $4\,Ag + PtCl_4 = 4\,AgCl + Pt$. Die Deckkraft der 194,4 Thle. Platin ist nun aber nicht so grofs wie die von $4 \times 108 = 432$ Thln. Silber. Man mufs also, um nicht zu schwache Bilder zu erhalten, eine sehr kräftige

---

[1]) Phot. Corr. 1892; Dingl. pol. J. 291, 95—96. — [2]) Phot. Corr. 1892; Dingl. pol. J. 291, 96. — [3]) Phot. Arch. 35, 241—242; Ref.: Chem. Centr. 65, II, 541.

Silbercopie verwenden. Ist die fragliche Silbercopie nicht stark genug, so kann man dieselbe verstärken durch Eintauchen in eine Lösung mit Silbersalz mit einem Entwickler, aus der nascirendes Silber ausgeschieden wird. Das letztere schlägt sich auf den mit Silber bedeckten Stellen der Copie nieder, weil diese bei der Ausscheidung so zu sagen als Krystallisationscentren wirken. *R.*

R. Namias. Ueber das Tonen von photographischen Silberbildern mit den Ferrocyaniden der Metalle [1]). — Dieser Tonungsprocefs spielt sich in zwei Phasen ab. Die erste besteht darin, dafs das metallische Silber des Silberbildes beim Eintauchen in eine Lösung von Ferricyankalium dieses Salz zu Ferrocyankalium reducirt unter gleichzeitiger Bildung von Silberferrocyanid nach der Gleichung: $2\,Ag_2 + 2\,K_6Fe_2Cy_{12} = 3\,K_4FeCy_6 + Ag_4FeCy_6$. In der zweiten Phase des Processes wirkt das Kaliumferrocyanid auf ein vorhandenes Salz eines anderen Metalles ein unter Bildung eines färbenden Metallferrocyanides. Das Silberferrocyanid bleibt hierbei unverändert. Je nach der gewünschten Färbung kann man in der zweiten Phase der Tonung verwenden: Uran-, Ferri-, Kupfer- und Molybdänsalze. Nähere Vorschriften für die einzelnen Fälle werden in der Originalarbeit angegeben. *R.*

F. E. Ives. Die Lumière-Lippmann'sche Farbenphotographie [2]). — Ives hat ein Photochromoskop erfunden, das farbige Bilder in der Weise reproducirt, dafs je eine bei grüner, gelber und rother Beleuchtung des Objectes aufgenommene und mit entsprechender Färbung gedruckte Platte dem Auge durch Spiegelung gleichzeitig sichtbar gemacht werden. Er hebt hervor, dafs sein Verfahren der farbigen Reproduction den Aufnahmen von Lippmann und Lumière überlegen ist. Dieselben benutzen bekanntlich nur eine einzige Platte, auf der stehende Lichtwellen erzeugt werden und so die Farben dünner Blättchen hervorrufen. Für reine Spectralfarben sind beide Verfahren ausreichend, doch versagen sie bei der Wiedergabe von Mischfarben, indem sie leicht einzelne Töne derselben auslassen. Ives glaubt ihnen daher keine so günstige Zukunft voraussagen zu sollen wie seinem eigenen Verfahren, das nebenbei noch den Vorzug gröfserer Einfachheit in der technischen Herstellung besitzt. *R.*

---

[1]) Bayer. Ind.- u. Gew.-Bl. 26, 529—530; Ref.: Chem. Centr. 65, II, 792. — [2]) J. Frankl. Inst. 147, 16.

Elektrochemie.

Allgemeines.

G. Johnstone Stoney. Ueber das Elektron oder Atom der Elektricität[1]). — Stoney beansprucht die Priorität für den Gedanken an eine atomistische Theilung der Elektricität gegenüber Helmholtz. Dem Referenten scheint es jedoch so, als ob der Verfasser nicht die Untheilbarkeit einer solchen Ioneneinzelladung ausgesprochen hat, sondern es nur für praktisch hält, die sich immer gleiche Elektricitätsmenge als Mengeneinheit anzunehmen. Wir haben hier also eher einen Vorläufer für die elektrochemische Einheit der Elektricitätsmenge, lediglich mit dem Unterschiede, dafs Stoney die Ladung eines Einzelions meint, während man in der Elektrochemie aus einfachen Gründen die Ladung eines Grammions nimmt (1 $F = 96\,540$ Coulomb). *Bs.*

W. Nernst. Methode zur Bestimmung von Dielektricitätsconstanten[2]). — Die Dielektricitätsconstante einer Substanz ist neben der elektrischen Leitfähigkeit die wichtigste Constante für das elektrische Verhalten einer Substanz und daher besonders gut zur Charakterisirung von Substanzen geeignet. Als Dielektricitätsconstante definiren wir am einfachsten das Verhältnifs der Capacitäten zweier gleicher Condensatoren, von denen der erste mit der dielektrischen Substanz, der zweite mit der Normalsubstanz (Luft) gefüllt ist. Da die Dielektricitätsconstante sich im Verhältnifs von beinahe 1:100 ändern kann, so dürfte sie auch für die analytische Untersuchung von Flüssigkeitsgemischen häufig von gröfserem Vortheil sein können, als etwa die Aenderungen von Brechungsindex und Dichte. Die Methode beruht auf der Anwendung der Wheatstone'schen Brücke für Wechselströme, bei welcher nicht nur die Widerstandsproportion zum Schweigen des Telephons erforderlich ist, sondern auch bezüglich Selbstinduction und Capacität gleichzeitig noch entsprechende Proportionen erfüllt sein müssen. Es ist auch möglich, zwei Zweige der Brücke etwa durch reine Condensatoren zu ersetzen. Während nun bei leitenden Flüssigkeiten die Condensatormethode zur Bestimmung von Dielektricitätsconstanten bisher versagte, kann man in der Condensatorbrücke einem durch Leitfähigkeit leck gewordenen Condensator im anderen Brückenzweige ebenfalls einen lecken Condensator gegenüberstellen, dem man die Leitfähigkeit

---

[1]) Phil. Mag. 38, 418—420. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 14, 622—663.

durch einen künstlichen Nebenschlufs ertheilt. Es ist dann aufser der Capacitätsabgleichung noch eine Widerstandsabgleichung vorzunehmen, um ein vorzügliches Telephonminimum zu erhalten. Man kann also bei einer Messung gleichzeitig Leitfähigkeit und Dielektricitätsconstante erhalten. Was die Herstellung der Apparate betrifft, so mufs hier auf das Original verwiesen werden und seien nur die Hauptpunkte hier erwähnt. Die Wechselströme für die Brücke werden mit Hülfe eines kleinen Inductoriums erzeugt, das eine ziemlich hohe Unterbrechungszahl, 1000 bis 1500 Schwingungen, besitzt und ziemlich hohe Spannung giebt; als Unterbrecher dient eine lose gespannte Saite, die keinen Ton von bestimmter Höhe, sondern ein Rasseln giebt. Als Verzweigungswiderstände dienen zwei Glasröhren mit Magnaninilösung (einem Elektrolyten von sehr kleinem Temperaturcoëfficienten) gefüllt. In den beiden anderen Zweigen der Wheatstone'schen Brücke wird je ein Mefscondensator mit veränderlichem Nebenschlufs angewandt. Die Mefscondensatoren bestehen jeder aus zwei parallelen Messingplatten, zwischen welche Glasplatten geschoben werden können, die die Capacität auf das Drei- bis Vierfache zu vergröfsern gestatten. Als variable Nebenschlüsse dienen ebenfalls Glasröhren mit Magnaninilösung, und zwar ist auf jeder Seite eine enge Röhre mit verschiebbarem Draht für schlecht leitende und eine etwas weitere Röhre mit verstellbarer Plattenelektrode für besser leitende Lösungen vorgesehen. Als dielektrischer Trog dienen kleine Nickelcondensatoren mit Ebonitdeckel, die nur wenige Cubikcentimeter Flüssigkeit fassen. Dieser Trog wird abwechselnd dem einen und dem anderen Mefscondensator zugeschaltet; die Versuchsanordnung ist sonst völlig symmetrisch. In weiteren Abschnitten werden eingehend behandelt: Einige Abänderungen der Versuchsanordnung, Verwendbarkeit des Apparates zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit, Besprechung der Fehlerquellen, Einflufs der galvanischen Polarisation, absolute Bestimmung von Dielektricitätsconstanten, Messungen, Vergleich mit der elektrometrischen Methode. *Bs.*

Charles Thwing. Eine Beziehung zwischen Dielektricitätsconstante und chemischer Constitution des Dielektricums [1]). — Zur Messung der Dielektricitätsconstante folgt Verfasser einer Idee von Hertz, welche auf der Resonanz elektrischer Schwingungen beruht. Haben zwei Systeme dieselben Selbstinductionen, so werden auch ihre Capacitäten gleich sein, so lange die beiden

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **14**, 286—300.

Systeme mit einem dritten in Resonanz stehen. Die Methode verwendet einen primären Kreis mit variablem Luftcondensator und Inductorium und einen secundären, dessen variabler Condensator durch den Meſscondensator ersetzt werden kann. Die Resultate der zahlreichen Messungen werden tabellarisch wiedergegeben. Da die vom Verfasser für Mischungen von Wasser mit einigen Alkoholen u. s. w. singuläre Punkte aufweisen, glaubt Verfasser an die Existenz bestimmter Hydrate, die diesen Punkten entsprechen würden. Verfasser versucht ferner die Dielektricitätsconstante als additive Gröſse zu erweisen und berechnet sie nach der Formel:

$$K = \frac{D}{M}(\alpha_1 K_1 + \alpha_2 K_2 + \cdots).$$

Hier bedeutet D die Dichte, M das Molekulargewicht, α_1 und α_2 die Anzahl von Atomgruppirungen derselben Art, K_1 und K_2 die Dielektricitätsconstanten derselben. Die letzteren werden an einfachen Verbindungen bestimmt. Es ist dann:

$$K_C = 31{,}2 \quad | \quad K_O = 41{,}2$$
$$K_H = 2{,}6 \quad | \quad K_{OH} = 1356{,}0$$

Bei festen Körpern glaubt Verfasser gefunden zu haben, daſs bei ihnen K gleich dem Product von K_H und dem Molekulargewicht sei. Schwefel verlangt aber den Werth: $K_S = \frac{M . K_H}{2}$. Für Wasser ergiebt sich $K_{\text{ber.}} = 75{,}50$, $K_{\text{gef.}} = 75{,}50$ bis $78{,}00$. Der Ameisensäure wird die Formel OH–C–OH gegeben [1], womit Berechnung und Beobachtung allerdings übereinstimmen. Schwefelkohlenstoff hat die Constante 2,61 bis 2,30 (ber. 2,47), Schwefel 2,69 (ber. 2,58). Wasser, Eisessig, Zucker verhalten sich in festem Zustande so, als ob die Hydroxylgruppen, denen sie im flüssigen Zustande ihre groſsen Dielektricitätsconstanten verdanken, nicht vorhanden wären. *Mr.*

A. Pérot. Dielektricitätsconstante des Eises [2]. — Pérot hat durch Messung der Wellenlängen elektrischer Schwingungen in Luft und Eis den Brechungsquotienten für elektrische Wellen und das Quadrat desselben, die Dielektricitätsconstante des Eises bestimmt. Bei früheren Versuchen ist ihm dabei ein Fehler untergelaufen, den er jetzt corrigirt und findet nunmehr:

$$n = \sqrt{K} = 1{,}43$$
$$K = 2{,}04$$

Bs.

[1] Vgl. dazu auch die Studien von Nef, der eine ähnliche Formel der Ameisensäure zu vertheidigen sucht. — [2] Compt. rend. 119, 601.

T. Beaulard. Dielektricitätsconstante des Glases[1]). — Die Dielektricitätsconstante eines Glases wird durch Ladung und Entladung desselben Condensators ohne und mit Glas bestimmt und besonders der Einflufs der Ladungszeit mit Hülfe einer an der Atwood'schen Fallmaschine angebrachten Vorrichtung studirt. *Bs.*

Leo Arons. Ueber die Dielektricitätsconstanten fester und optische Brechungsexponenten geschmolzener Salze[2]). — Arons kritisirt zunächst die Arbeit Bouty's (JB. f. 1892, S. 436) über Dielektricitätsconstanten geschmolzener Salze, indem er nachweist, dafs auch bei wesentlich besseren Mitteln die Methode wegen der zeitlichen Aenderungen der Dielektricitätsconstante grofse Schwierigkeiten bietet. Sodann wird eine Methode zur Bestimmung optischer Brechungsindices an geschmolzenen Salzen beschrieben, deren Resultate an solchen und einigen anderen Substanzen die folgenden sind:

KNO_3 . . . . n =	1,404	$KClO_3$ . . . . n =	1,397
$NaNO_3$	1,455	$NaClO_3$	1,439
$LiNO_3$	1,498	S	1,962
$AgNO_3$	1,691	Paraffin	1,499
$TlNO_3$	1,746	Kolophonium . . .	1,53

Bs.

B. W. Stankewitsch. Experimentelle Beiträge zur Kenntnifs der dielektrischen Polarisation von Flüssigkeiten[3]). — Der Verfasser hat eine neue Modification der bekannten „Capacitätsmethode“ zur Bestimmung von Dielektricitätsconstanten ausgearbeitet, die gewisse Vortheile bietet: Sie nimmt nur kleine Substanzmengen in Anspruch und gestattet auch Vergleichsversuche zwischen zwei verschiedenen Flüssigkeiten. Da aber der Inhalt der Abhandlung sonst eigentlich nur physikalisch Interessantes bietet, möge dieser Hinweis genügen. *Bs.*

Reginald A. Fessenden. Ueber die Messung der Dielektricitätsconstanten von Wasser, Alkohol etc.[4]). — Fessenden glaubt, dafs die hohen von Cohn u. Arons gefundenen Werthe der Dielektricitätsconstanten des Wassers, die mit dem Quadrate des Brechungsindex nicht stimmen, durch elektrolytische Capacität hervorgerufen und daher falsch sind. *Bs.*

W. C. Röntgen. Ueber den Einflufs des Druckes auf die Dielektricitätsconstante des Wassers und des Aethylalkohols[5]). — Durch Röntgen und Zehnder[6]) ist der Nachweis erbracht, dafs

[1]) Compt. rend. 119, 268—271. — [2]) Ann. Phys. 53, 95—108. — [3]) Daselbst 52, 700—727. — [4]) Phil. Mag. 38, 567—568. — [5]) Ann. Phys. [2] 52, 593—603. — [6]) JB. f. 1891, S. 330.

bei 11 Flüssigkeiten die Aenderung des Brechungsvermögens bei Druckzunahme durchaus nicht der aus der Lorentz'schen Formel berechneten entspricht, sondern stets kleiner ist. Ebenso sind die bei Körpern mit hoher Dielektricitätsconstante nach der Lorentz'schen Formel $\frac{K-1}{K+2}\frac{1}{d} = Const.$ zu erwartenden erheblichen Aenderungen der Dielektricitätsconstante bisher nicht beobachtet worden. Beim Wasser z. B., wo $K = 80$, $d = 1$ und die Compressibilität $= 50 \cdot 10^{-6}$ ist, müſste die Dielektricitätsconstante bei 800 Atm. Druck unendlich groſs werden. Röntgen führte eine Anzahl von Messungen der Dielektricitätsconstante des Wassers nach dem von Overbeck[1]) angegebenen Verfahren aus, indem der Druck bis auf 500 Atm. gesteigert wurde. Es schien bei Druckzunahme eine kleine Vermehrung der Capacität einzutreten, doch betrug diese sicher nicht mehr als 1 Proc. des Anfangswerthes. Der elektrolytische Widerstand des Wassers nahm dabei ab. Es schien möglich, daſs beim Wasser ein Ausnahmefall vorlag, weil dasselbe nach einer früher von Röntgen geäuſserten Ansicht durch Druckzunahme eine molekulare Veränderung erleidet, indem das Verhältniſs der Eismoleküle und der Wassermoleküle gegen einander verschoben wird. Diese Veränderung könnte die Dielektricitätsconstante möglicher Weise so beeinflussen, daſs die sonst zu erwartende Erhöhung derselben gerade compensirt wird. Daſs bei einer anderen Substanz indessen genau dieselbe Compensation eintreten sollte, ist sehr unwahrscheinlich und deshalb bestimmte Röntgen auch die Dielektricitätsconstante des Aethylalkohols (99,8 Proc.) unter denselben Umständen. Hier nahm der elektrolytische Widerstand mit steigendem Drucke zu, die Aenderung der Dielektricitätsconstante bestand gerade wie beim Wasser aus einer kleinen Vergröſserung (weniger als 1 Proc.). Man kann also wohl mit Sicherheit behaupten: 1. daſs die Lorentz'sche Formel nicht geeignet ist, die Variation der Dielektricitätsconstante mit einer Dichteänderung des Mediums darzustellen, und 2. daſs die Aenderung der Dielektricitätsconstante mit der Temperatur nicht auf eine Aenderung in der Dichte der betr. Flüssigkeit zurückgeführt werden kann. *R.*

A. Heydweiller. Ueber Villari's kritischen Punkt beim Nickel[2]). — In Bezug auf die Wechselbeziehungen zwischen elastischen und magnetischen Eigenschaften haben die bisherigen Untersuchungen ergeben, daſs beim Eisen bei nicht zu starker

[1]) Ann. Phys. 17, 827. — [2]) Daselbst [2] 52, 462—472.

Magnetisirung durch kleine Zugkräfte eine Vermehrung, durch kleine Druckkräfte eine Verminderung des magnetischen Momentes in der Richtung der elastischen Kraft hervorgerufen wird. Bei gröfseren Zug- oder Druckkräften kehrt sich die Wirkung um, während eine gewisse, von der Stärke der Magnetisirung abhängige Kraft keine Aenderung des magnetischen Momentes ergiebt. Die Curve, welche die Abhängigkeit der Magnetisirungsstärke des Eisens von einer in Richtung der Magnetisirung wirkenden Zugkraft darstellt, steigt also zunächst bis zu einem Maximum, um dann bis unter den Anfangswerth zu sinken. Der Punkt, in welchem sie diesen erreicht, nennt man mit Villari[1]) den kritischen Punkt. Diese Erscheinung ist in guter Uebereinstimmung mit der Wilhelm Weber'schen Theorie der Molekularmagnete. Hiernach ist der jeweilige Gleichgewichtszustand der gruppenweise angeordneten Molekularmagnete lediglich durch ihre gegenseitigen magnetischen Wirkungen bedingt, dagegen unbeeinflufst durch Richt- oder Reibungskräfte nicht magnetischer Natur. Innerhalb jeder Gruppe sind mehrere Gleichgewichtszustände möglich und unter Einwirkung einer äufseren magnetischen Kraft von gewisser Gröfse findet ein Umkippen einzelner Gruppen aus der einen Gleichgewichtslage in eine andere statt, in der sie ein bedeutend gröfseres magnetisches Moment besitzen. So erklärt sich das starke Ansteigen der Magnetisirungscurve bei einer bestimmten Gröfse der magnetisirenden Kraft. Die Wirkung einer Zugkraft ist nun vielleicht so zu denken, dafs sie das Umkippen der Gruppen befördert, dagegen in Folge der mechanischen Deformation das magnetische Moment jeder Gruppe in der zweiten Lage vermindert. So lange also noch eine Anzahl von Gruppen in der ersten Lage vorhanden ist, wird eine Zugkraft das magnetische Moment vermehren können, während bei gröfserer magnetischer Kraft das verkleinernde Moment überwiegt. Mit dieser Theorie im Widerspruch stand nun die bisher gemachte Beobachtung, dafs beim Nickel kein Villari'scher Punkt existirt, sondern dafs stets durch Zugkräfte eine Abnahme der Magnetisirung erfolgt, gerade wie bei sehr stark magnetisirtem Eisen. Heydweiller wies nun durch eine Reihe sorgfältiger Versuche nach, dafs ein solcher qualitativer Unterschied zwischen Nickel und Eisen nicht besteht, dafs vielmehr das Nickel sich dem Eisen ganz analog verhält und dafs die Verschiedenheit lediglich eine quantitative ist, insofern das Verschwinden der Verstärkung durch Zug (im

[1]) Ann. Phys. [1] 126, 87 (1865).

Villari'schen Punkt) bereits bei viel geringerer Magnetisirungsstärke eintritt als beim Eisen. *R.*

P. Drude und W. Nernst. Ueber Elektrostriction durch freie Ionen[1]). — Die Verfasser beschäftigen sich mit dem theoretischen Problem der Beeinflussung eines Dielektricums, wenn in seinem Inneren zahlreiche punktförmige positive und negative Ladungen vorhanden sind. Als ein solches System haben wir uns eine elektrolytisch dissociirte Lösung zu denken. Aus der Clausius-Mossotti'schen Formel folgt, dafs die Dielektricitätsconstante eines Mediums durch Compression desselben zunimmt; es mufs daher das Dielektricum sich auch unter dem Einflusse einer Elektrisirung comprimiren. Es zeigt sich nun, dafs aus vorliegenden Beobachtungen sich für die Elektrostriction Werthe ableiten lassen, die pro Grammmolekül eines binären aus zwei einwerthigen Ionen bestehenden Elektrolyten in einer Anzahl Fälle 8 bis 11 ccm betragen und etwa bis auf die Beobachtungsfehler gleich sind. Aus der Theorie folgt nun auch, dafs die Elektrostriction nicht durch die Gröfse der Ionen, sondern allein durch die absolute Gröfse ihrer Ladung gegeben ist. Als unterer Grenzwerth folgt aus einem Versuche, dafs in einer $^1/_{100}$-normalen Lösung das elektrostatische Feld mindestens 20000 Volt pro Centimeter betragen mufs. *Bs.*

S. Tanatar. Zur Theorie der elektrolytischen Dissociation[2]). — Tanatar versucht auf thermochemischem Wege eine Entscheidung darüber zu erlangen, ob die Dissociation eines Elektrolyten beim Uebergange von einer wässerigen Lösung zu einer alkoholisch-wässerigen Lösung zurückgeht oder nicht. Die Versuche werden auf Salzsäure, Kaliumhydroxyd und Chlorkalium ausgedehnt und die Resultate scheinen bei diesen doch schon in wässeriger Lösung fast völlig dissociirten Elektrolyten noch auf eine erhebliche Dissociationserhöhung zu deuten. Es dürfte demnach wohl den Versuchen eine wesentlich andere Bedeutung zu Grunde liegen, als der Verfasser denselben zuspricht. *Bs.*

Leitfähigkeit.

Ferdinand Braun. Ueber die continuirliche Elektricitätsleitung durch Gase[3]). — Im Anschlufs an die Arbeit von de Hemptinne „über die elektrische Leitfähigkeit der Flamme und

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 15, 79—85. — [2]) Daselbst, S. 117—123. — [3]) Daselbst 13, 155.

der Gase" (JB. f. 1893, S. 177) veröffentlicht Braun seine früheren Beobachtungen über die Leitung in Gasen. Er ist zunächst der Frage näher getreten, ob Gase im Moment ihrer Entstehung (Verbindung) die Elektricität zu leiten im Stande seien. Bei der Mengung von Stickoxyd mit Luft sowohl, wie bei schwacher Beleuchtung von reinem elektrolytischem Chlorknallgas war keinerlei merkliche Leitung nachweisbar. Dagegen ergab sich eine Leitung im Momente der Explosion von Gemengen aus Kohlenoxyd und Sauerstoff. Ebenfalls wurde eine schwache, aber deutliche Leitfähigkeit nachgewiesen, wenn Gase und Dämpfe auf 1000 bis 1200° erhitzt waren. Sehr erheblich war dieselbe bei Chlorammonium- und bei Jodkaliumdampf, deutlich auch bei Jod, Chlorwasserstoff und Ammoniak; nicht nachweisbar bei Wasserdampf, Kohlensäure und Untersalpetersäure. Auch über die Leitung der Gase einer Bunsenflamme werden einige Versuche angestellt. *Bs.*

Jules Garnier. Anwendung der Elektricität, um die Phasen gewisser chemischer Reactionen zu verfolgen [1]. — In eine Röhre aus unschmelzbarer Erde brachte Verfasser zwischen zwei cylindrische Blöcke aus weichem Stahl ein Gemenge von Holzkohle mit pulverisirtem Nickeloxyd. Die Röhre wurde darauf in einem Koksfeuer erhitzt, während an die Stahlklötze 50 Volt Spannung angelegt wurden. Das Ampèremeter zeigte keinen Strom an. Erst nachdem 15 Minuten lang erhitzt worden war, stieg die Stromstärke allmählich, während die Spannung sank, bis bei ca. 50 Amp. eine Zeit lang Gleichgewicht existirte und scheinbar kein Widerstand mehr im Stromkreise vorhanden war. Nach einiger Zeit kehrte sich die Erscheinung um, der Strom sank wieder, die Spannung nahm zu, um bei ca. 45 Volts und 1 bis 2 Amp. Halt zu machen. Diese Veränderungen im elektrischen Strom entsprechen den chemischen Reactionen in dem Rohre. Das Nickeloxyd leitet sehr schlecht, daher ist die Spannung hoch und der Strom gering. In dem Maſse, wie das Oxyd reducirt wird und sich gut leitendes Metall bildet, steigt der Strom, und die Spannung sinkt. Mit zunehmender Nickelcarbidbildung, welches schmilzt, nimmt auch der Widerstand der Masse wieder zu und das Ampèremeter fällt, während die Spannung steigen muſs. Ebenso konnte Verfasser bei einem Gemenge der Oxyde von Kupfer, Nickel und Eisen die einzelnen Phasen der Reduction der Metalle mit Hülfe des elektrischen Stromes genau verfolgen.

---

[1]) Compt. rend. **118**, 588—589.

Verfasser glaubt hiernach, eine Anzahl von metallurgischen Operationen, besonders die Raffinirungen, auf Grund der sich bei diesen Operationen vollziehenden Veränderungen der Composition, die eine Veränderung der Leitfähigkeit mit sich bringen, auch im Grofsen verfolgen zu können. *B.*

F. Kohlrausch. Einige Formen von Tauchelektroden für Widerstandsbestimmung in Elektrolyten [1]). — Es werden drei Typen von Tauchelektroden beschrieben, welche es ermöglichen, Leitfähigkeiten von Flüssigkeiten zu messen, ohne dieselben aus ihren Gefäfsen oder Flaschen auszugiefsen. Die Resultate mit diesen Tauchelektroden sind unabhängig von der Form des Gefäfses, da die Stromlinien fast völlig innerhalb der Elektrodenhülle verlaufen. Die Zuleitung geschieht mittelst Glasdoppelcapillaren, die mit Quecksilber gefüllt werden. Mittelst der drei Typen von Tauchelektroden umfafst man ein aufserordentlich grofses Gebiet von verschiedenen Leitfähigkeiten. *Bs.*

Meyer Wildermann. Die Methode von Kohlrausch in ihrer Anwendung zur Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit schwach dissociirter Stoffe [2]). — Der Inhalt der Arbeit umfafst folgende Capitel: I. Einleitung. Zweck der Untersuchung ist, die Kohlrausch'sche Methode der Untersuchung schlecht leitender Lösungen anzupassen. II. Herstellung von reinem wasserfreiem Alkohol. Derselbe wurde mit einer Leitfähigkeit von 0,4 bis 0,5 10^{-10} bei 18° benutzt. III. Aufbewahrungsgefäfs und Verdünnungseinrichtungen, zur Erzielung von Lösungen mit diesem reinen Alkohol. IV. Widerstandsgefäfs. V. Widerstände. Zur Verbesserung des Minimums werden als Vergleichswiderstände solche aus Graphit benutzt, die sich in der gewählten Ausführungsform als recht beständig erwiesen. VI. Versuchsanordnung. VII. Ausführung der Versuche. VIII u. IX. Resultate, die sich im Auszuge nicht gut wiedergeben lassen. *Bs.*

Meyer Wildermann. Ueber eine weitere Methode zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit schwach dissociirter Stoffe [3]). — Diese zweite Methode Wildermann's ist von W. Ostwald angegeben worden und beruht darauf, dafs man den Einflufs, welcher durch Polarisation auf Widerstandsmessungen von Leitern zweiter Classe ausgeübt wird, auch auf die Weise vermeiden kann, dafs man die Messungen mit einer hohen elektromotorischen Kraft ausführt, gegen welche die Gegenkraft der

---

[1]) Ann. Phys. 51, 346—350. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 14, 231—246. — [3]) Daselbst, S. 247—271.

schwachen Polarisation nicht mehr in Betracht kommt. Dann kann man Leiter zweiter Classe wie Drahtwiderstände messen. Um nun trotz hoher Spannung nur eine sehr kleine Polarisation zu erhalten, ist es erforderlich, mit hohen Widerständen zu arbeiten, d. h. die Methode eignet sich besonders für schlecht leitende Lösungen, anderenfalls hat man geeignete Widerstandsgefäfse mit engen Capillaren anzuwenden. Wildermann benutzte eine Batterie von 100 Clarkelementen als Mefsbatterie und ein sehr empfindliches Wiedemann'sches Galvanometer als Strommesser. Bei Mefsgefäfsen mit Capillaren ist gröfste Sorgfalt auf gründliches Auslaugen der Gefäfse, sowie auf die jedesmalige Reinigung der Capillaren zu verwenden. Will man eine grofse Anzahl von Verdünnungen im selben Gefäfse untersuchen, so ist eine bequeme Veränderlichkeit der Galvanometerempfindlichkeit unerläfslich. Vortheilhafter ist aber das Arbeiten mit verschiedenen Mefsgefäfsen. Wildermann hat sowohl wässerige Lösungen von Bernsteinsäure und Essigsäure untersucht, wobei sich gute Uebereinstimmung mit der Kohlrausch'schen Methode ergab, als auch alkoholische Lösungen von Di- und Trichloressigsäure. Bei der Trichloressigsäure gelang es ihm, das Verdünnungsgesetz auch für eine alkoholische Lösung nachzuweisen. Im Allgemeinen hält Wildermann wenigstens vorläufig doch die Kohlrausch'sche Methode auch für schlecht leitende Lösungen für die sicherste. *Bs.*

F. Kohlrausch. Ueber Widerstandsbestimmung von Elektrolyten mit constanten oder mit Wechselströmen[1]). — Der Verfasser wendet sich gegen die Arbeiten von Wildermann über Leitfähigkeitsmessungen schlecht leitender Substanzen, speciell soweit dieselben nach der Kohlrausch'schen Methode unvortheilhaft auszuführen sein sollen und zeigt, dafs die von Wildermann beobachteten Störungen auf Capacitätserscheinungen zurückzuführen sind und sich leicht durch Nebenschalten eines kleinen Condensators vermeiden lassen, der das Minimum wieder zu einem völlig scharfen gestaltet. Auch für die zweite Wildermann'sche Methode mit Gleichstrom bringt Kohlrausch vortheilhafte Verbesserungen in Vorschlag. *Bs.*

C. Déguisne. Ueber die Frage nach einer Anomalie des Leitvermögens wässeriger Lösungen bei 4°[2]). — Déguisne prüft auf Veranlassung von Kohlrausch eine Untersuchung von Lussana nach, zufolge welcher der Temperaturcoëfficient des elektrischen Leitvermögens verdünnter wässeriger Salzlösungen in

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 15, 126—130. — [2]) Ann. Phys. 52, 604—606.

der Nähe von 4° ein Maximum haben sollte. Die Resultate Lussana's finden sich nicht bestätigt; Déguisne hält es für möglich, dafs locale Temperaturunterschiede u. dgl. Ursache der auffallenden Beobachtungen Lussana's sind. *Bs.*

G. Bredig. Beiträge zur Stöchiometrie der Ionenbeweglichkeit[1]). — Der Inhalt dieser aufserordentlich umfangreichen Abhandlung umfafst eine solche Fülle von Zahlen- und Beobachtungsmaterial, dafs in dieser Beziehung nur auf die Abhandlung selbst verwiesen werden kann und es genügen mufs, eine Inhaltsangabe sowie die Hauptresultate zu bringen. Die Arbeit umfafst: Ueberführungszahlen, elektrische Leitfähigkeit wässeriger Lösungen, Gesetz von Kohlrausch, Dissociationsgrad, Ostwald'sche Valenzregel, Berechnung des Grenzwerthes, Abweichungen davon, Daten für die Grenzwerthe und die Wanderungsgeschwindigkeiten, Vergleich mit den Ueberführungszahlen; Stöchiometrie der Ionenbeweglichkeit: elementare Ionen, complexe Ionen, Isomerie, Metamerie, constitutive Beschleunigung, Vergleich mit anderen stöchiometrischen Eigenschaften, Addition und Substitution in homologen Reihen, Beziehungen zu den Atomgewichten, Polymerie und elektrische Isomerie. — Die wichtigsten Resultate der grofsen Arbeit sind die folgenden: I. Der Grenzwerth μ_∞ beliebiger Elektrolyte von beliebiger Werthigkeit läfst sich nach Ostwald's Valenzregel aus der bei beliebiger, nicht zu geringer Verdünnung v gemessenen äquivalenten Leitfähigkeit μ_v dann berechnen, wenn diese Elektrolyte die sehr stark positiven oder negativen Ionen $K^\cdot$, $Na^\cdot$, Cl', NO_3' u. s. w. enthalten. Es wurden so für circa 300 Salze die äquivalenten Grenzwerthe μ_∞ bei 25° bestimmt. Im Anschlufs daran wurden die Abweichungen von der Ostwald'schen Valenzregel und dem Kohlrausch'schen Gesetze discutirt. II. Aus den gefundenen Grenzwerthen μ_∞ von circa 300 Salzen wurden nach dem Gesetze von Kohlrausch mit Hülfe der von Nernst und Loeb bei sehr grofser Verdünnung bestimmten Ueberführungszahl des Silbers die Werthe a der äquivalenten Wanderungsgeschwindigkeit (Beweglichkeit) für circa 300 ein- und mehrwerthige Ionen bei 25° berechnet. III. Der stöchiometrische Vergleich der Wanderungsgeschwindigkeit a ergab folgende Resultate: Die Wanderungsgeschwindigkeit elementarer Ionen ist eine deutlich periodische Function des Atomgewichtes und steigt in jeder Reihe verwandter Elemente mit demselben. Namhafte Unterschiede sind aber nur bei den ersten zwei oder drei Gliedern vorhanden. Ver-

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 13, 191.

..dte Elemente von höherem Atomgewicht als etwa 35 wandern ..hernd gleich schnell. Hier bestätigt sich der Parallelismus t der inneren Reibung. Bei zusammengesetzten Ionen zeigte ..h, dafs *die Wanderungsgeschwindigkeit eine deutlich additive ..igenschaft ist.* Isomere Ionen wandern gleich schnell. Gleiche ..enderung in der Zusammensetzung analoger Ionen ruft stets ..ine Aenderung im selben Sinne hervor, diese Aenderung wird mit abnehmender Wanderungsgeschwindigkeit kleiner (convergente Additivität). Substituirt man ein Element der Reihe nach durch verschiedene analoge Elemente, so haben die Geschwindigkeiten der neuen Ionen die umgekehrte Reihenfolge wie die zugehörigen Aequivalentgewichte. Im Allgemeinen wandern zusammengesetzte Ionen langsamer als einfache, ebenso das polymere Ion langsamer als das einfache. Ueber das additive Schema überlagern sich häufig recht erbliche *constitutive Einflüsse.* Metamere Ionen wandern häufig nicht gleich schnell in Folge constitutiver Verschiedenheiten. Die Wanderungsgeschwindigkeit wächst im Allgemeinen mit zunehmender Symmetrie. Constitutive Einflüsse können oft den Sinn additiver Aenderungen übercompensiren. In einem Nachtrage discutirt Bredig schliefslich die Uebereinstimmung seiner Resultate mit den von Kohlrausch (Ann. Phys. **50**, 385) erhaltenen und findet ausreichende, zum Theil recht befriedigende Uebereinstimmung. *Bs.*

Alfred J. Wakeman. Ueber die Beeinflussung der Molekularleitfähigkeit der Essigsäure durch kleine Mengen anderer elektrolytischer Substanzen. Anwendung der Theorie der isohydrischen Lösungen [1]. — Wakeman studirt die gegenseitige Beeinflussung der Dissociation zweier Säuren auf Grund der Forderungen des Massenwirkungsgesetzes mit Hülfe von Leitfähigkeitsmessungen. Da die Beeinflussung der Leitfähigkeit bei Anwendung einer schwach dissociirten Säure besonders deutlich werden mufste, so ist als eine der beiden Säuren stets die schwache Essigsäure genommen worden. Die stärkeren Säuren ergeben dabei, dafs sie die Dissociation auch dann noch beeinflussen, wenn sie in äufserst geringer Menge zugegen sind. Die Molekularleitfähigkeit der Essigsäure wird beispielsweise durch Salzsäure noch beeinflufst, wenn das Mengenverhältnifs 1000 : 1 ist. Die schwächeren Säuren, wie Propionsäure, zeigen einen nur sehr geringen Einflufs, auch wenn sie in beträchtlichen Mengen zugesetzt werden. Die Resultate stehen im schönsten Einklang mit dem Massenwirkungsgesetz. *Bs.*

[1] Zeitschr. physik. Chem. **15**, 159—182.

Nils Strindberg. Ueber die Aenderung der Leitfähigkeit einer Lösung durch Zusatz von kleinen Mengen eines Nichtleiters[1]. — Arrhenius hat für die Beeinflussung der Leitfähigkeit durch Zusatz eines Nichtleiters folgende Formel gefunden:

$$l = l_0 \left(1 - \frac{\alpha x}{2}\right)^2.$$

l bezeichnet die Leitfähigkeit nach Zusatz von x Volumenprocent des Nichtleiters, l_0 die Leitfähigkeit ohne Zusatz. Aus den Versuchen geht hervor, dafs die von Strindberg für Alkohol und Aceton gefundenen Werthe für α gut mit den von Arrhenius gefundenen übereinstimmen; ein gleiches findet mit Werthen statt, die sich aus Versuchen von Lenz über Leitungsvermögen alkoholischer Lösungen ergeben. *Bs.*

C. Schall. Ueber die Abnahme der molekularen Leitfähigkeit einiger starken organischen Säuren bei Ersatz des Lösungswassers durch Alkohol[2]. — Schall hat die Leitfähigkeiten gemessen von Salzsäuregas in Methylalkohol, Pikrinsäure, Oxalsäure und Dichloressigsäure ebenfalls in Methylalkohol, ferner in Aethylalkohol und wässerigem Alkohol. Die Leitfähigkeit der Pikrinsäure ist auch in Isobutylalkohol gemessen worden. Es ergiebt sich, dafs der Ersatz des Lösungswassers durch primäre Alkohole die vorher gleiche Leitfähigkeit starker Säuren in ganz verschiedenem Grade herabdrücken kann. Daher kann auch in Alkoholen der elektrolytische Dissociationsgrad solcher Säuren bei dem gleichen Concentrationsverhältnifs ein verschiedener sein, bei welchem er in wässeriger Lösung als nahezu gleich anzunehmen ist. Ein überraschend hohes Leitvermögen weist Pikrinsäure in Methylalkohol auf. *Bs.*

B. Völlmer. Die elektrische Leitfähigkeit von einigen Salzen in Aethyl- und Methylalkohol[3]. — Die Hauptresultate der Abhandlung lassen sich folgendermafsen zusammenfassen: 1. Die molekularen Leitfähigkeiten der in Aethyl- und Methylalkohol untersuchten Elektrolyte wachsen mit abnehmendem Lösungsgehalt; in äufserster Verdünnung nähern sie sich einem Grenzwerthe, ausgenommen sind hier Chlorcalcium und Calciumnitrat in Aethylalkohol. 2. Die Endwerthe der molekularen Leitfähigkeit für Aethyl- und Methylalkohol ergeben sich aus den entsprechenden Werthen für Wasser durch Multiplication mit einem

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 14, 161—162. — [2]) Daselbst, S. 701—708. — [3]) Ann. Phys. 52, 328—356.

Factor, der für den ersteren in der Nähe von 0,34, für den letzteren in der Nähe von 0,73 liegt. Die elektrische Leitfähigkeit nimmt mit wachsendem Molekulargewicht des Lösungsmittels ab. 3. Die Temperaturcoëfficienten der äthylalkoholischen Lösungen wachsen mit zunehmender Verdünnung. 4. Bei dem Aethyl- und Methylalkohol ist, ebenso wie bei dem Wasser, für die höheren Verdünnungen der Temperaturcoëfficient der elektrischen Leitfähigkeit nicht wesentlich von dem der inneren Reibung verschieden. 5. Die untersuchten äthyl- und methylalkoholischen Lösungen fügen sich nicht dem Verdünnungsgesetze von Ostwald. 6. Die Siedepunktserhöhungen bei den äthylalkoholischen Lösungen auf Grund einer gleich einfachen Anschauung, wie bei den wässerigen Lösungen aus der elektrischen Leitfähigkeit zu berechnen, erscheint nicht zulässig. Die Untersuchung erstreckt sich auf Chlorlithium, Jodkalium, Jodnatrium, Kalium- und Natriumacetat, Chlornatrium, Silbernitrat, Chlorcalcium und Calciumnitrat in Aethylalkohol, die ersten fünf dieser Salze auch in Methylalkohol.
Bs.

Ignaz Fanjung. Ueber den Einfluſs des Druckes auf die Leitfähigkeit von Elektrolyten [1]). — Der Verfasser führt Leitfähigkeitsmessungen innerhalb eines dickwandigen Eisencylinders aus, in welchen das kleine Leitfähigkeitsgefäſs mit seinem Inhalt unter hohen Druck gebracht werden konnte. Auf Vorschlag von Arrhenius wurde der Einfluſs des Druckes auf das Leitvermögen einiger organischer Säuren untersucht. Untersucht wurden Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Butter- und Isobuttersäure, Milchsäure, Bernsteinsäure, Aepfelsäure, Benzoësäure, Salzsäure, sowie deren Natriumsalze. Bei sämmtlichen untersuchten Lösungen nimmt der Leitungswiderstand mit der Druckerhöhung nahe proportional ab. Der Einfluſs der Verdünnung ist bei den organischen Säuren wenig charakteristisch. Die Folgerungen der Dissociationstheorie erscheinen aufs Beste bewährt. *Bs.*

Bruno Piesch. Aenderungen des elektrischen Widerstandes wässeriger Lösungen und der galvanischen Polarisation mit dem Drucke [2]). — Die Versuche wurden bei Drucken von 250 und 500 Atm. ausgeführt. Da die unter Verwendung des Telephons erhaltene Genauigkeit dem Verfasser nicht genügte, maſs er die Leitfähigkeit mit Gleichstrom. Um den Einfluſs der Polarisation zu eliminiren und gleichzeitig diese zu messen, verfuhr er so,

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **14**, 673—700. — [2]) Wien. Akad. Ber. **103**, IIa, 784—808.

dafs er, nachdem er in der üblichen Brückencombination auf Stromlosigkeit im Galvanometer eingestellt hatte, zu dem elektrolytischen Widerstande und dem Vergleichswiderstande je einen bekannten und in beiden Fällen gleichen Zusatzwiderstand schaltete und von Neuem einstellte. Der Zusatzwiderstand war klein gegen den elektrolytischen Widerstand, wodurch der Verfasser die Aenderung der Polarisation mit dem Strome in Folge der Aenderung des Gesammtwiderstandes klein zu machen suchte. Die angewandten Platinelektroden scheinen nicht platinirt gewesen zu sein. Der Strom ging immer in derselben Richtung durch die elektrolytische Zelle. Untersucht wurde eine grofse Zahl von Sulfaten, Nitraten und Chloriden einschliefslich der Säuren bei verschiedenen Concentrationen. Durch den Druck wurde in allen Fällen der Widerstand verringert, und zwar durch die Drucksteigerung von 0 bis 250 Atm. stärker als durch die von 250 bis 500. Für das erste Intervall variirte die Abnahme des Widerstandes zwischen 5 und 20 Proc. und überschritt nur selten diese Grenzen. Bei der Salpetersäure betrug sie 38,35 Proc. zwischen 0 und 250 und 51,59 Proc. zwischen 0 und 500 Atm. Wurden verschieden concentrirte Lösungen desselben Stoffes untersucht, so wies in der Mehrzahl der untersuchten Fälle die weniger concentrirte Lösung bei einer Drucksteigerung eine stärkere Abnahme des Widerstandes auf. Häufig war aber das Verhalten auch umgekehrt oder es drehte sich für dieselbe Substanz bei höherem Drucke um. Die *Polarisation* steigt fast in allen Fällen mit dem Drucke an. Eine regelmäfsige Beziehung zwischen der Stärke und dem Charakter der Aenderung von Widerstand und Polarisation einerseits und der Zusammensetzung andererseits wurde nicht aufgefunden. *Bdl.*

Rud. Lohnstein. Ueber anomales Verhalten von Flüssigkeitswiderständen gegen Wechselströme [1]). — Schaltet man eine Zinksulfatlösung mit Zinkelektroden in den secundären Stromkreis eines gewöhnlichen Inductionsapparates, so beobachtet man mit einem Schwingungsgalvanometer einen continuirlichen, in einer bestimmten Richtung verlaufenden Strom. Dessen Stärke ist meist der Stromstärke im primären Stromkreise annähernd proportional; sie ändert sich bei constanter Stromstärke mit der Wechselzahl und kehrt wohl auch ihr Vorzeichen um. Eine ähnliche Erscheinung wurde, wenn auch schwächer, bei Kupfersulfatlösungen mit Kupferelektroden beobachtet, nicht aber in anderen Fällen. *Bdl.*

---

[1]) Ann. Phys. 51, 219—222.

J. Hopkinson, E. Wilson und F. Lydall. Elektrolyse mit Wechselstrom [1]. — Aus den Versuchen ergiebt sich, dafs $^1/_{10}$ Coulomb genügt, um in verdünnter Schwefelsäure 150 qcm Platinoberfläche (nicht platinirt) bis zum Maximalwerth zu polarisiren. Es genügen also 0,000 000 07 g Wasserstoff, um 1 qcm Platin zu polarisiren. Das entspricht etwa einer gegenseitigen Entfernung der an der Oberfläche befindlichen Wasserstoffmoleküle, wie sie die Moleküle im flüssigen Wasserstoff hätten. *Bdl.*

P. Janet. Elektrochemische Methode der Beobachtung von Wechselströmen [2]. — Auf einem metallischen Registrircylinder läuft ein Papierstreifen ab, der mit einer Lösung von Ferrocyankalium und Ammoniumnitrat getränkt ist und auf dem als Schreibfeder ein Eisenstift schleift. Leitet man den Strom durch diese Anordnung, während der Streifen schnell abläuft und auf ihm durch eine andere Vorrichtung die Zeiten vermerkt werden, so kann man nachher bequem die Wechselzahl vom Streifen ablesen, da bei jeder halben Periode ein Strich auf dem Papier erzeugt wird, der an der Stelle maximaler Stromstärke selbst ein Maximum aufweist. Hat man zwei Schleiffedern, so können, wie Janet zeigt, leicht Phasenverschiedenheiten nachgewiesen werden. *Bs.*

P. Janet. Bestimmung der Form periodischer Ströme als Zeitfunction mittelst der elektrochemischen Registrirmethode [3]. — Der Verfasser beschreibt hier eine Anwendung seiner elektrochemischen Registrirmethode für Wechselstöme, welche speciell in einfacher Weise eine Bestimmung der Curvenform des Wechselstromes liefert. *Bs.*

O. Lehmann. Eine neue Erscheinung beim Durchgang der Elektricität durch schlecht leitende Flüssigkeiten [4]. — Der Aufsatz enthält die Beschreibung interessanter Ausbreitungserscheinungen in schlecht leitenden Flüssigkeiten, zumeist wässerigen Lösungen organischer Farbstoffe. Der Inhalt läfst sich in Kürze nicht wiedergeben. *Bs.*

Elektromotorische Kräfte.

J. Schurr. Mittel zur Compensation der elektromotorischen Kraft [5]. — Es wird ein kleiner Compensationsapparat beschrieben, dessen Grundidee trotz der zweifellosen Unbrauchbarkeit des Apparates für genauere Arbeiten ganz interessant ist. Ein kreis-

---

[1]) Lond. R. Soc. Proc. **54**, 407—417. — [2]) Compt. rend. **118**, 862—864. — [3]) Daselbst **119**, 58—61. — [4]) Ann. Phys. **52**, 455—461. — [5]) Compt. rend. **118**, 464—467.

förmiges Glasgefäfs trägt an seiner inneren Wandung zwei sich diametral gegenüberliegende Kupferelektroden, die zum Abnehmen der compensirenden Spannung dienen; geliefert wird diese durch ein kurz geschlossenes Element, dessen Elektroden etwa Zink und Kohle, ebenfalls nahe an den Enden eines Durchmessers in das Glasgefäfs tauchen, das mit einem schlecht leitenden Elektrolyten gefüllt ist. Wegen des Kurzschlusses dieses Elementes vollzieht sich der Spannungsabfall nur im Inneren der Flüssigkeit und von diesem Spannungsabfall lassen sich durch die Kupferelektrod verschiedene Bruchtheile abzweigen. Das Gefäfs mitsammt d Kupferelektroden ist auf einer Gradtheilung drehbar, während Elementelektroden ihre Stellung nicht verändern können. Steh die Verbindungslinien der beiden Elemente senkrecht zu einand so liegt an den Abnehmeelektroden die Spannung Null. Lieg die vier Elektroden in gerader Linie, so ist das Maxima der zunehmenden Spannung erreicht. Schurr wendet den Apparat sammen mit dem Capillarelektrometer als Nullinstrument an.

C. Limb. Methode der directen Messung elektromotorisc Kräfte [1]). — Der Verfasser beschreibt eine Methode, nach welc eine elektromotorische Kraft direct verglichen wird mit ei direct berechenbaren inducirten elektromotorischen Kraft. *B*

K. Noll. Thermoelektricität chemisch reiner Metalle [2]). Die Arbeit beschäftigt sich mit der Bestimmung von Thermokräf in absolutem Mafs zwischen 0 und 100° und dann mit Abhängigkeit der Thermokräfte von der Temperatur der Lö stellen. Die wichtigsten Resultate sind in folgender Tabelle sammengestellt und zeigen im Allgemeinen mit vertrauenswürdig älteren Bestimmungen gute Uebereinstimmung.

Thermoelektrische Kräfte in Mikrovolt bei 50° auf Blei bezogen.

Metall	Thermokraft	
Cadmium . . .	+ 4,71	
Zink	3,318	
Silber	2,68	
Gold	3,10	
Kupfer	3,22	reinstes Cu
	1,376	ziemlich unreines Handelskupfer
Zinn	— 0,067	
Aluminium . .	— 0,41	

[1]) Compt. rend. **118**, 1198—1201. — [2]) Ann. Phys. **53**, 874—911.

Metall	Thermokraft	
Platin	+ 1,90 — 3,25 — 4,09	Drähte unbekannter Herkunft reinstes Pt von Heräus
Magnesium . .	— 0,113	
Eisen	+ 11,835	
Neusilber . . .	— 14,68	
Nickel	— 20,58	
Quecksilber . .	— 4,03	

Bs.

K. Schreber. Zur Theorie des Capillarelektrometers [1]). — Der Verfasser befafst sich eingehend mit dem Studium der Lippmann'schen Curve, die den Verlauf der Oberflächenspannung des Quecksilbers bei wechselnder Potentialdifferenz darstellt. Es wird zunächst an Beobachtungen sowohl von Lippmann selbst, als von Arthur König und von Paschen nachgewiesen, dafs der Verlauf der Curve keineswegs symmetrisch ist; ein gleiches ergiebt sich aus den Beobachtungen des Verfassers. Für die Lage des Maximums der Curve ergeben sich daher ganz falsche Werthe, sobald man die Beobachtungen durch eine Gleichung zweiten Grades darstellt und deren Maximum berechnet. Diese Gleichung wird daher durch eine andere, auf Grund theoretischer Vorstellungen abgeleitete ersetzt, welche sich dem Verlauf der Curve besser anschliefst. In der Arbeit finden sich auch Beobachtungen über Restströme an Quecksilberelektroden sowie Beobachtungen, betreffend Zersetzungspunkte an solchen. *Bs.*

G. Meyer. Capillarelektrometer und Tropfelektroden [2]). — Der Verfasser gelangt im Laufe der Untersuchung zu folgenden Schlüssen: 1. Die Oberflächenspannung von Quecksilber und einigen Amalgamen gegen Salzlösungen wird durch Zusatz von Quecksilbersalz, bezw. Salz des im Amalgam enthaltenen Metalles vermindert, während bei anderen Amalgamen wieder der Zusatz von Metallsalz keinen Einflufs auf die Oberflächenspannung hat. 2. Die Elektrometercurve besitzt einen aufsteigenden Ast bei kathodischer Polarisation von Amalgamen, deren Capillarconstante durch Metallzusatz vermindert wird. Der aufsteigende Ast fehlt in allen Fällen, wo auch der Metallsalzzusatz wirkungslos ist. 3. Der absteigende Ast der Elektrometercurve entsteht durch Amalgambildung bei kathodischer Polarisation einer Lösung, wo bei Abscheidung des Metalls ein Amalgam von geringerer Oberflächen-

[1]) Ann. Phys. 53, 109—134. — [2]) Daselbst, S. 845—873.

spannung sich bildet. In Schwefelsäure und Salzsäure scheint hier ein chemischer Vorgang sich abzuspielen, der jedoch nicht ermittelt worden ist. 4. Die Verminderung der Oberflächenspannung bei anodischer Polarisation rührt von der Neubildung von Quecksilber- oder Metallsalz in der Grenzfläche her, bei den auf Metallsalzzusatz aber nicht reagirenden Amalgamen davon, dafs in der Grenzfläche das Metall gelöst wird und das zurückbleibende Quecksilber eine kleinere Capillarconstante besitzt. 5. Die Potentialdifferenz zwischen zwei Tropfelektroden ändert sich mit der chemischen Beschaffenheit des Elektrolyten, während die bei Messung von Contactpotentialdifferenzen als mafsgebend betrachteten Anschauungen eine solche Abhängigkeit nicht erwarten lassen. *Bs.*

E. Bouty. Ueber die elektrische Capacität des Quecksilbers und die Polarisationscapacitäten im Allgemeinen [1]). — Schon Lippmann hatte gefunden, dafs die Polarisationscapacität des Quecksilbers bei Ausschlufs irreversibler Vorgänge von der polarisirenden Kraft weitgehend unabhängig ist. Der Lippmann'sche Werth betrug für Quecksilber in angesäuertem Wasser 28,55 Mikrofarad pro Quadratcentimeter, während Bouty 27,8 findet. Weiterhin giebt Bouty eine Tabelle über die Initialcapacität des Platins in verschieden concentrirten Natriumnitratlösungen. Zwischen 21 und 25° wurden folgende Werthe erhalten:

Gramm-Aequivalente im Liter	Capacität in M. F. pro Quadratcentimeter
2	17,72
0,2	18,25
0,02	17,53
0,002	13,62
0,0004	9,48
0,0001	9,32
Destillirtes Wasser	8,27

Bs.

E. Bouty. Ueber die Capacität des Capillarelektrometers und die Initialcapacität des Quecksilbers [2]). — Gröfstentheils theoretische Ueberlegungen im Anschlufs an Lippmann's Theorie der capillarelektrischen Erscheinungen. *Bs.*

E. Bouty. Ueber die Polarisationscapacitäten [3]). — Die Arbeit enthält die genauere Ausführung der beiden vorhergehenden

[1]) Compt. rend. 118, 918—919. — [2]) Daselbst, S. 1196—1198. — [3]) Ann. chim. phys. [7] 3, 145—209.

Mittheilungen in den Comptes rendus. Nach einer historischen Einleitung wird eingehend der Ladungs- und Entladungsstrom einer elektrolytischen Capacität untersucht. Die weiteren Capitel sind dann dem genaueren Studium der Capacitäten des Quecksilbers und Platins in den verschiedensten Elektrolyten gewidmet. *Bs.*

W. Nernst. Ueber Flüssigkeitsketten [1]). — Es wird an einfachen Beispielen gezeigt, wie man mit Hülfe der osmotischen Theorie der galvanischen Stromerzeugung zu einem einfachen und der quantitativen Auswerthung fähigen Einblick in den Mechanismus gelangt, nach welchem sich eine Potentialdifferenz zwischen zwei verschiedenen Flüssigkeiten ausbildet, und dafs es möglich ist, die Gesammtkraft einer geeignet aufgebauten Flüssigkeitskette als Summe der einzelnen Potentialdifferenzen in guter Uebereinstimmung mit dem Versuch zu berechnen. *Bs.*

W. Nernst. Ueber die Auflösung von Metallen im galvanischen Elemente [2]). — Im Anschlufs an den im gleichen Bande S. 153 behandelten Fall wird jetzt der Vorgang an den Elektroden eines galvanischen Elementes behandelt und gezeigt, wie die Kenntnifs der Lösungstensionen zur Berechnung der elektromotorischen Kraft von Elementen dienen kann. An der Hand des Daniellelementes wird der Fall genauer erörtert. Den Abschlufs bildet der Hinweis auf den Zusammenhang zwischen elektrolytischen Lösungstensionen und metallischer Leitung. *Bs.*

Harry C. Jones. Ueber die Lösungstension von Metallen [3]). — Der Verfasser hat Ketten gemessen, welche als Elektroden dasselbe Metall in Lösungen seiner Salze, aber in verschiedenen Lösungsmitteln an den beiden Elektroden enthielten. So wurden Silberelektroden in Silbernitratlösungen in Wasser, Aethylalkohol, Methylalkohol und Aceton verglichen. Sowohl die alkoholischen Lösungen als auch die Acetonlösungen waren stets positiv gegen die wässerigen Lösungen. Auch mit Zink wurden Versuche angestellt, doch scheinen hier Complicationen aufzutreten. Als Moment von besonderem Interesse hat sich im Zusammenhange der vorliegenden Untersuchung ergeben, dafs die Lösungstension des Silbers keine Constante für alle Lösungsmittel seiner Salze ist, sondern von der Natur des Lösungsmittels abhängt, in dem die Salze gelöst sind. Das Gleiche wird sich wahrscheinlich auch bei den übrigen Metallen bestätigt finden. *Bs.*

---

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 1, 153—155. — [2]) Daselbst, S. 243—247. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. 14, 346—360.

George J. Burch und J. W. Dodgson. Die Einwirkung concentrirter Säuren auf gewisse im Contact mit einander befindliche Metalle [1]). — In einem Gemisch aus 5 Thln. Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,84 mit 1 Thl. Salpetersäure vom spec. Gew. 1,436 wird *Kupfer*, das *in Contact mit Silber* eingetaucht ist, kaum angegriffen, während sich Silber reichlich löst. Setzt man Wasser zu, so steigt die Menge des in Lösung gehenden Kupfers, während die des Silbers abnimmt. Wenn aber die Lösung auf jedes Molekül Schwefelsäure 5 Mol. Wasser enthält, nimmt bei weiterem Wasserzusatz sowohl die Menge des gelösten Kupfers als die des Silbers zu. In einem Gemisch aus 10 Thln. concentrirter Schwefelsäure und 1 Thl. Salpetersäure vom spec. Gew. 1,436 löst sich beim Eintauchen eines Paares aus *Magnesium* und *Silber* das Silber reichlich, während das Magnesium seine glänzende Farbe behält. Eine Gasentwickelung findet an keinem von beiden Metallen statt. Es lösen sich in gleicher Zeit auf 1 Thl. Magnesium 61,5 Thle. Silber. Ueber die Potentialdifferenz zwischen den Metallen will der Verfasser später berichten. *Natrium*, welches, durch einen Glasstab beschwert, in concentrirte Schwefelsäure eingetaucht wird, wird dadurch bei 16° weniger angegriffen als durch Wasser. Das Metall löste sich unter ruhiger gleichmäfsiger Gasentwickelung und geringer Erwärmung. Berührt man das Natrium mit einem anderen Metall, so wird der Angriff des Natriums meist schwächer. Bei einem Contact mit Kohle, Platin oder Eisen findet die Gasentwickelung nur an diesen Metallen statt, während das Natrium völlig blank bleibt. In Berührung mit Kohle wird ein Platinwürfel von 0,125 ccm auch nach acht Stunden nicht völlig gelöst. Blei und Zinn verzögern die Auflösung des Natriums sehr stark, Zink sehr wenig. Natriumaluminiumpaare und Natriummagnesiumpaare werden von der concentrirten Säure so lebhaft angegriffen, dafs sie unter derselben in Brand gerathen. Cadmiumnatriumpaare werden sehr langsam angegriffen. Ein Natriumnickelpaar zeigt fast gar keine Gasentwickelung, das Natrium bedeckt sich aber mit einer braunen Haut. Den stärksten Schutz üben Antimon und Wismuth, so dafs Natrium in Berührung mit ihnen Tage lang ungelöst bleibt, während die Metalle selbst an der Berührungsstelle mit dem Natrium matt anlaufen. Silber wird in Berührung mit Natrium unter Schwefelsäure schwarz (offenbar durch Schwefelsilber). Es entwickeln sich wenig Gasblasen und das Natrium löst sich langsam auf.

---

[1]) Chem. News 69, 225—226.

Magnesium wird durch concentrirte Schwefelsäure, ebenso wie Natrium, nur sehr langsam angegriffen. Mit dieser Indifferenz der beiden Metalle für sich und in Contact mit Silber contrastirt es, dafs ein Magnesiumnatriumpaar unter Feuererscheinung schnell gelöst wird. Kupfer bedeckt sich in Berührung mit Natrium mit Gasblasen. Das Natrium behält eine glänzende Oberfläche und entwickelt ein geruchloses, reducirendes Gas, das ein Kaliumjodatstärkepapier bläut. Die Lösung bleicht weder Lackmus noch Indigo, entwickelt aber bei der Erhitzung Schwefeldioxyd. *Bdl.*

Victor Rothmund. Die Potentialdifferenzen zwischen Metallen und Elektrolyten [1]. — Rothmund hat zur Bestimmung möglichst vieler Einzelpotentiale Capillarelektrometer mit flüssigen Amalgamen construirt und den Verlauf der Oberflächenspannung bei veränderlicher Polarisation verfolgt. Das Capillarelektrometer hatte im Wesentlichen die Form des ursprünglichen Lippmann'schen, d. h. es wurden die Drucke gemessen, die erforderlich waren, den Meniscus zur selben Stelle der Capillaren zurückzuführen. In dieser Weise werden aufser Quecksilber die flüssigen Amalgame des Bleies, Wismuths, Zinns, Kupfers, Cadmiums, Zinks und Thalliums untersucht. Es zeigt sich, dafs sich im Wesentlichen die elektromotorische Kraft von Elementen aus diesen Einzelpotentialdifferenzen zwischen Metall und Elektrolyt zusammensetzt, dafs also sowohl die Potentialdifferenzen zwischen zwei Metallen als auch zwischen zwei Flüssigkeiten in der Regel sehr klein sein müssen, und also für die Entstehung des Stromes in der galvanischen Kette nicht in Frage kommen. Abweichungen von diesem Verhalten wurden beobachtet: 1. Bei den Amalgamen des Zinns, Cadmiums und Thalliums. Dieselben erklären sich aber durch oberflächliche Concentrationsänderung des Amalgams in Folge des Angriffs durch die Säure. 2. Bei Quecksilber in Lösungen seiner complexen Salze. Hier hat die Discrepanz möglicher Weise in dem Uebergang der Quecksilberionen vom zweiwerthigen in den einwerthigen Zustand seinen Grund. Parallel mit diesem abnormen Verhalten geht der Umstand, dafs hier beim Maximum die Oberflächenspannung einen bedeutend niedrigeren Werth hat als sonst. Der Eintritt des Maximums erscheint also nur dann zur Bestimmung der Potentialdifferenz verwerthbar, wenn die Oberflächenspannung den als „normal" bezeichneten Werth erreicht, wie in Salzsäure und den meisten anderen Elektrolyten. *Bs.*

Aug. Hagenbach. Ueber Thermoelemente aus Metallen und

[1] Zeitschr. physik. Chem. 15, 1—32.

Salzlösungen [1]). — Hagenbach hat eine grofse Reihe von thermoelektrischen, galvanischen Combinationen untersucht. Die Thermoelemente mit Lösungen von Metallsalzen und Elektroden aus den entsprechenden Metallen (umkehrbare Elektroden erster Art) ergaben: 1. Die Unterschiede der Thermokräfte in Folge der Concentrationsänderungen sind für die verschiedenen Salze ungleich grofs; ferner hat sich bestätigt, dafs die Maxima der Thermokräfte für gleiche Säuren an der gleichen Stelle liegen. 2. Die von Ebeling gefundenen Maxima bei 5 Proc. ergaben sich aus diesen Versuchen nicht, vielmehr nimmt die Thermokraft mit gröfserer Verdünnung noch zu und scheint einem Grenzwerthe zuzustreben, wie es mit der Nernst'schen Theorie übereinstimmt. 3. Die Thermokräfte steigen stärker als der Temperaturdifferenz proportional und zwar sind die Abweichungen von der Proportionalität bei den verdünnten Lösungen gröfser. — Die Thermoelemente mit Platinelektroden ergaben folgende Sätze: 4. Die Thermokräfte verhalten sich bei gleichen Säuren (wenigstens bei Sulfaten und Chloriden) sehr ähnlich, sowohl in Bezug auf die Gröfsenordnung als auf die Abhängigkeit von der Concentration. 5. Die Unterschiede der Thermokräfte in Folge von Concentrationsverschiedenheiten sind im Allgemeinen bedeutend gröfser als bei den Elementen mit umkehrbaren Elektroden. 6. Der Verlauf der Thermokraft mit steigender Temperatur ist nur von der Temperatur selbst abhängig, nicht aber von der Temperaturdifferenz. Vermuthlich ist dieser Satz auch auf die anderen Thermoelemente auszudehnen. 7. Die beiden Modificationen des Chromalauns verhalten sich verschieden; der Uebergang von der violetten in die grüne Modification zeigt sich in einer bedeutenden Zunahme der Thermokraft im positiven Sinne. *Bs.*

George Frederick Emery. Thermoelektrische Eigenschaften von Salzlösungen [2]). — Wenn man zwei Elektroden aus demselben Metall in eine Lösung eines Salzes dieses Metalls taucht und die beiden Berührungsstellen von Metall und Flüssigkeit auf verschiedene Temperaturen bringt, so erhält man einen Thermostrom, der im Vergleich zu den Thermoströmen zwischen Metallen sehr beträchtlich ist und dessen elektromotorische Kraft dem Temperaturunterschied nahezu proportional ist. Messungen des Verfassers ergaben, dafs die elektromotorische Kraft sehr stark von der Natur des Salzes und seiner Concentration abhängt. Sie ist z. B. bei Kupfer in Kupferacetat viel gröfser als im Nitrat und Sulfat.

[1]) Ann. Phys. 53, 447—480. — [2]) Lond. R. Soc. Proc. 55, 356—373.

(Zweifellos wegen der starken Zunahme der Hydrolyse des Acetats in der Wärme.) Die elektromotorische Kraft des Thermostromes steigt in einzelnen Fällen bei zunehmender Concentration von einem Anfangswerthe, der dem reinen Wasser zuzukommen scheint, bis zu einem Maximalwerth und nimmt bei weiterer Concentrationssteigerung wieder ab. Es wurde auch der Einfluſs von Alkoholzusätzen zu den Lösungen untersucht. — Die thermoelektrischen Erscheinungen scheinen umkehrbar zu sein. *Bdl.*

Henri Bagard. Ueber die thermoelektrischen elektromotorischen Kräfte zwischen zwei Elektrolyten und den elektrischen Transport der Wärme in den Elektrolyten [1]). — Nach einer Einleitung, in welcher die bisherigen Untersuchungen von Wild, Becquerel, Doule, sowie von Naccari und Battelli einer eingehenden Besprechung unterzogen werden, werden im ersten Capitel die Thermokräfte zwischen zwei Elektrolytlösungen, sowohl verschiedener Elektrolyte als auch verschieden concentrirter Lösungen desselben Elektrolyten, namentlich in Bezug auf die Abhängigkeit von der Temperatur untersucht. Die Abhängigkeit von der Temperatur erweist sich nie als geradlinig, sondern ist merklich vom zweiten Grade und häufig konnte der Verfasser den neutralen Punkt innerhalb des von ihm durchforschten Intervalls von 0 bis 75° constatiren. Das zweite Capitel zeigt, daſs der Peltiereffect in Elektrolyten im neutralen Punkte eines Thermoelements sein Vorzeichen wechselt. Das dritte Capitel ist der Untersuchung des Thomseneffects in Elektrolyten gewidmet. Daſs die Theorie der Thermoelektricität schon von Nernst entwickelt war, scheint dem Verfasser entgangen zu sein, sonst würde er doch wohl seine Versuche zur Prüfung der Theorie verwandt oder diese doch wenigstens citirt haben. *Bs.*

Franz Exner. Elektrochemische Untersuchungen. IV. Mittheilung [2]). — Aus seinen Messungen glaubt der Verfasser den Schluſs ziehen zu können, daſs die elektromotorische Kraft der Concentrationsketten nicht einmal einen qualitativen Schluſs auf die Potentialdifferenz der beiden Flüssigkeiten zu ziehen gestattet. Indem der Verfasser annimmt, daſs die elektromotorische Kraft einer Kette dem Wärmewerth des in ihm verlaufenden Processes genau entspricht und daſs alle Bildungswärmen mit steigender Temperatur abnehmen, ergiebt sich ihm, daſs die Temperaturcoëfficienten der elektromotorischen Kraft an jeder Elektrode, an

---

[1]) Ann. chim. phys. [7] 3, 83—138. — [2]) Wien. Akad. Ber. 103, II a, 845—872; vgl. JB. f. 1891, S. 295.

welcher die Bildung einer Verbindung erfolgt, negativ sein mufs. Wenn der Temperaturcoëfficient des Daniellelementes bei gewissen Concentrationen der Lösung null ist, so liegt das daran, dafs die Bildungswärme des Zinksulfats bei steigender Temperatur um denselben Betrag abnimmt, wie die des Kupfersulfats. Es werden die Aenderungen von Einzelpotentialen bei Temperaturänderung gemessen. Die Verbindungswärme läfst sich unter der Annahme berechnen, dafs sie das Aequivalent der Arbeit ist, die von den elektrischen Ladungen der Ionen bei Annäherung derselben auf Molekulardistanz geleistet wird. Es beträgt die Elektricitätsmenge, die auf 0,01 mg haftet, nach dem Faraday'schen Gesetz 1 Coulomb $= 3.10^9$ E.E. Es sind in 0,01 mg H_2 2.10^{19} Mol. vorhanden. Ihr Radius ist 5.10^{-9} cm. Es ergiebt sich die Arbeit bei der Annäherung aus unendlicher Entfernung bis auf Molekulardistanz 2.10^{12} Erg für 0,01 mg, also 2.10^7 Erg für 1 g. Diese entsprechen 47 Cal., welcher Werth mit der Verbrennungswärme von 34 Cal. für 1 g Wasserstoff in Anbetracht der Ungenauigkeit der Berechnung genügend übereinstimmt. *Bdl.*

H. M. Goodwin. Studien zur Volta'schen Kette [1]). — Der experimentelle Theil der umfangreichen Arbeit besteht aus drei Theilen. Theil I enthält: Versuche mit ziemlich löslichen Depolarisatoren. Versuche mit Chlorthallium, Leitfähigkeitsversuche bezüglich der Gültigkeit des zweiten Löslichkeitsprincips. Versuche mit Chlorzink und Chlorcadmium als Elektrolyten. Versuche mit Silberbromat als Depolarisator. Es wird experimentell bestätigt, dafs principiell zwischen Elektroden erster und zweiter Art keinerlei Unterschied besteht, nur erfolgt die Berechnung der in die Formel für die Potentialdifferenz eingehenden Ionenconcentration im einen Falle aus Concentration mal Dissociationsgrad, das andere Mal aus dem Nernst'schen zweiten Löslichkeitsprincip. Trotzdem das Massenwirkungsgesetz für starke Elektrolyte fraglos ungültig ist, bleibt das zweite Löslichkeitsprincip auch hier wahrscheinlich streng gültig, was durch Leitfähigkeitsmessungen von Chlorkalium- und Chlornatriumlösungen mit und ohne Zusatz von Thalliumchlorür bestätigt wurde. Auch das erste Löslichkeitsprincip wird durch Messung elektromotorischer Kräfte bestätigt. In Theil II der Arbeit sind hauptsächlich Ketten mit sehr schwer löslichem Depolarisator gemessen worden. Aufser einer vollständigen Bestätigung der Nernst'schen Theorie wird die Gültigkeit des zweiten Löslichkeitsprincips auch für sehr kleine Löslichkeiten

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **13**, 577.

bestätigt. Eingehende theoretische Betrachtungen schliefsen sich hieran. Theil III behandelt die Verwerthbarkeit von Messungen der elektromotorischen Kraft zu Löslichkeitsbestimmungen äufserst schwer löslicher Salze. Die Methode fand sich gut bestätigt durch die Uebereinstimmung mit der aus Leitfähigkeitsmessungen gefundenen Löslichkeit bis zu einer unteren Grenze von 1×10^{-5} normal. *Bs.*

A. Ditte und R. Metzner. Ueber die Krystallisation einiger Metalle, wenn man sie auf Lösungen ihrer Chloride in Salzsäure einwirken läfst [1]). — Es ist zu dem nach anderer Quelle gegebenen früheren Bericht [2]) über diese Untersuchungen noch nachzutragen, dafs Nickel, Zink, Antimon und Wismuth die bei Zinn und Cadmium beobachtete Krystallisation in Folge der Bildung einer Concentrationskette nicht geben. *Bdl.*

J. B. Senderens. Ein eigenthümlicher Fall von Metallabscheidung [3]). — Ein blanker, gegossener Stab aus reinstem Blei wird, wenn man ihn in eine neutrale Lösung von Silbernitrat bringt, matt, bedeckt sich mit einer schwarzen Schicht und schliefslich mit Metallblättchen, die aus reinem Blei bestehen. Es findet also eine Ausscheidung von Blei durch Blei statt. Der nächstliegende Gedanke an eine Verunreinigung des Bleies durch ein unedleres Metall trifft nicht zu. Dagegen spricht auch, dafs dasselbe Blei in Bleiacetat keine Abscheidung von Blei hervorruft. (Dadurch wird auch die im Jahrbuch der Chemie für 1894, S. 100 gegebene Erklärung durch Energieunterschiede zwischen der Oberfläche und dem Inneren einer gegossenen Bleistange widerlegt, ganz abgesehen davon, dafs die Oberfläche ja polirt war, also die etwa im Spannungszustande befindliche Oberflächenschicht nicht mehr besafs. Der Ref.) Während die Bleiblättchen sich absetzen, wird die Flüssigkeit immer mehr gelb. Es bildet sich Bleinitrit, das zum Theil gelöst bleibt, zum Theil basisches Salz fällt. (In der Bildung des Nitrits dürfte die Erklärung der Erscheinung zu suchen sein. Durch den von den NO_3-Ionen leicht unter Bildung von NO_2-Ionen abspaltbaren Sauerstoff wird die Bildung von Bleihydroxyd begünstigt. Es erfolgt an einer durch zufällige Oberflächenbeschaffenheit besonders geeigneten Stelle die Reaction $3\,Pb + 2\,\bar{N}O_3 = Pb(NO_2)_2 + 2\,PbO + 2\,(-)$. An einer anderen Stelle erfolgt die Abscheidung von Blei aus den Bleiionen $2\,(-) + \overset{++}{Pb} = 2\,Pb$. Dadurch, dafs sich die wenig löslichen Ver-

[1]) Ann. chim. phys. [7] 1, 547—558. — [2]) JB. f. 1893, S. 172. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 11, 424—426.

bindungen PbO resp. $Pb(OH)_2$ und $Pb(NO_2)_2$ in unmittelbarer Berührung mit der Metalloberfläche bilden können, wird dort die Concentration der Bleiionen erniedrigt, so dafs das Ganze wie eine Concentrationskette zwischen verdünnter und concentrirter Bleilösung wirkt. Der ganze Bleistab besteht aus einer Reihe abwechselnder Stellen mit Bildung der basischen Nitrite und Abscheidung des Bleies. Der Ref.) *Bdl.*

F. Mylius und O. Fromm. Ueber die Abscheidung der Metalle aus verdünnten Lösungen [1]). — Ueber die Natur der lockeren, tief schwarzen Niederschläge, welche durch Einwirkung von Zink oder ähnliche positive Metalle auf Lösungen der Schwermetalle entstehen, stimmen die verschiedenen Angaben nicht überein. Verfasser haben daher Versuche sowohl über die Zusammensetzung solcher Niederschläge als über die elektrolytischen Niederschläge der Metalle aus verdünnten Lösungen angestellt. Zuerst wird die *Bildung von Metalllegirungen auf nassem Wege* beschrieben. Durch Eintauchen eines Zinkstabes in eine sehr verdünnte, mit äufserst wenig Schwefelsäure versetzte Silberlösung bildet sich ein flockiger, schwarzer Ueberzug, welcher aus einer innigen Mischung von Silber mit Zink besteht und beim Drücken mit einem Achatstempel weifsen Metallglanz zeigt; die Substanz hört offenbar in die Classe der Legirungen; mit concentrirter Silbernitratlösung übergossen, geht sie in krystallisirtes Silber über, indem Zinknitrat gebildet wird; auch durch die Einwirkung von stärkeren Säuren entsteht krystallisirtes Silber unter Wasserstoffentwickelung. Eine verdünnte Kupferlösung verhält sich dem Zink gegenüber wie eine Silberlösung; der Niederschlag nimmt unter dem Druck des Polirstempels gelben Metallglanz an. Verdünnte Goldchloridlösungen liefern mit Zink schwarze, lockere Flocken von *Goldzink*. Verdünnte Lösungen von Platin, Iridium, Palladium und anderen Metallen, denen man eine grofse Verwandtschaft zum Zink zuschreibt, liefern stets mit Zink schwarze, stark zinkhaltige Niederschläge. Dagegen geben verdünnte Bleilösungen mit Zink einen grauen Niederschlag, welcher wesentlich aus Blei besteht, übereinstimmend mit der geringen Verwandtschaft dieser Metalle zu einander. — Zinn- und Cadmiumlösungen verhalten sich dem Blei ähnlich. — Wie das Zink, besitzt auch das Cadmium zu den elektronegativen Metallen eine starke Verwandtschaft; durch Einwirkung auf verdünnte Silberlösungen in geeigneter Weise liefert es einen lockeren, schwarzen Niederschlag von Silber-

---

[1]) Ber. 27, 630—651.

cadmium, dessen Reactionen denjenigen des Silberzinks analog sind, aber träger verlaufen. Mit einer 1 proc. Kupfersulfatlösung liefert Cadmium einen grauschwarzen, krystallinischen Niederschlag von *Kupfercadmium*, welcher beinahe die Zusammensetzung Cu_2Cd besitzt. — Mit keinem anderen Metall scheint sich das Cadmium so leicht zu vereinigen wie mit dem Golde; eine verdünnte Goldlösung (1 g $HAuCl_4$, $4H_2O$ in 1 Liter) liefert mit einem Cadmiumstab in Berührung bleigraue Kryställchen von *Goldtricadmium*, $AuCd_3$; diese Verbindung läfst sich ohne Veränderung an der Luft aufbewahren, zersetzt Lösungen der edlen Metalle, ist ziemlich beständig gegen verdünnte Säure, tritt aber mit concentrirter Salzsäure leicht in Reaction, indem Cadmium beinahe vollständig in Lösung geht. — Die Platinmetalle werden durch metallisches Cadmium in lockerer Form mit einem starken Cadmiumgehalt gefällt. Verdünnte Bleilösungen geben mit Cadmium reines krystallisirtes Blei. — Zinn liefert mit verdünnten Kupferlösungen, neben einer reichlichen Trübung durch die Bildung basischer Zinnsalze, einen krystallinischen Niederschlag von *Trikupferzinn*, Cu_3Sn; diese Verbindung ist den Säuren gegenüber ziemlich beständig, wird aber von concentrirter, warmer Salzsäure unter Wasserstoffentwickelung zersetzt. — *Silberzinn* ist auf nassem Wege schwierig herstellbar. *Goldzinn* wird durch Zersetzen einer verdünnten Goldchloridlösung durch einen Zinnstab als dunkler Niederschlag erhalten. — Das aus verdünnten Kupferlösungen durch Blei ausgeschiedene Kupfer ist stark bleihaltig und entwickelt mit Salzsäure oder Essigsäure sogleich Wasserstoff. — *Silberblei* ist schwer zu isoliren; dagegen entsteht *Goldblei* leicht als tief schwarzer Niederschlag, welcher mit Säuren kräftig Wasserstoff entwickelt. *Platinblei* bildet sich in verdünnter Platinchloridlösung an Bleiplatten als ein krystallinischer Niederschlag von hohem Bleigehalt; auch *Iridiumblei* wird in ähnlicher Weise erhalten. — Durch Kupferblech läfst sich aus verdünnten Silberlösungen keine Legirung beider Metalle isoliren; dagegen erhält man in Goldlösungen eine schwarze, lockere Fällung von kupferhaltigem Gold, welches mit Salzsäure Wasserstoff entwickelt. — Quecksilber giebt in Silberlösung krystallinisches Silberamalgam. — Eisen giebt in Kupfer-, Silber- und Goldlösungen keine Legirungen; aus Platinlösungen wird dagegen ein stark eisenhaltiger Niederschlag erhalten. Die erwähnten Beobachtungen lassen sich auf Grund elektrolytischer Vorstellungen ziemlich ungezwungen erklären und die Verfasser geben in einem theoretischen Abschnitte darüber nähere Erläuterungen. Die auf nassem Wege gebildeten Legirungen

unterscheiden sich in ihrem Wesen nicht sonderlich von anderen chemischen Verbindungen; ihre Bildung läfst sich durch bestimmte Gleichungen ausdrücken und ihre Umwandlungen entsprechen den gewöhnlichen Doppeldecompositionen der chemischen Verbindungen. Weiter besprechen die Verfasser die elektrolytischen Niederschläge der Metalle aus verdünnten Lösungen. Die mit Zink aus verdünnter Lösung gefällten schwarzen Niederschläge der Metalle sind nicht mit den an der Kathode einer elektrolytischen Zelle erhaltenen Substanzen identisch. — Die Schwermetalle können aus verdünnten Lösungen ihrer Salze durch den Strom mehr oder weniger leicht im schwarzen, porösen, anscheinend amorphen Zustande gefällt werden; die Silber- und Kupferniederschläge können während des Stromdurchganges Wasserstoff occludirt enthalten, welcher nach der Stromöffnung zum gröfsten Theil entweicht; ein freiwilliger Uebergang in die krystallinische Form ist bei den genannten Metallniederschlägen wahrnehmbar und oft von Wasserstoffabgabe begleitet. Der Uebergang von der schwarzen in die krystallinische Modification wird durch die Wirkung von Metallsalzen, Säuren und Oxydationsmitteln beschleunigt; die schwarzen Metalle sind darin den Legirungen vergleichbar. — Das schwarze wasserstoffhaltige Kupfer ist wesentlich verschieden von dem Wurtz'schen Kupferwasserstoff; eine elektrolytische Bildung dieser Verbindung existirt ebenso wenig wie eine solche mit Hülfe von Zink. — Die in Daniell'schen Elementen häufig am Zinkpol beobachteten schwarzen Niederschläge bestehen aus Kupferzink; wenn das Element erschöpft ist, wird der gleiche Niederschlag auch bisweilen am Kupferpol abgeschieden. *Cr.*

Bernhard Neumann. Ueber das Potential des Wasserstoffs und einiger Metalle [1]. — Der erste Theil der Arbeit behandelt die Reduction von Metallsalzlösungen durch Wasserstoff. Viele Salzlösungen, die bei blofser Anwesenheit von Wasserstoff unzersetzt bleiben, werden bei Gegenwart von Platin als Wasserstoffüberträger unter Metallabscheidung zersetzt. Es zeigt sich durch einfache Versuche, dafs Wasserstoff im Stande ist, Gold, Palladium, Silber, Quecksilber, Kupfer, Antimon, Wismuth und Arsen aus ihren Salzlösungen zu verdrängen, während Lösungen von Blei, Nickel, Kobalt, Eisen, Thallium, Cadmium, Zinn, Zink, Aluminium, Magnesium, Mangan durch denselben nicht zersetzt werden konnten. Der zweite Theil der Arbeit umfafst Potentialmessungen zwischen Wasserstoff und Säuren, also Messungen von Wasserstoffelektroden

[1] Zeitschr. physik. Chem. **14**, 193—230.

in verschiedenen Säuren gegen eine Ostwald'sche Normalelektrode. Hierbei werden allerdings die Flüssigkeitspotentialdifferenzen zwischen den Säuren und der Chlorkaliumlösung der Normalelektrode vernachlässigt. Der dritte Theil der Arbeit beschäftigt sich mit dem Potential zwischen Metallen und ihren Salzlösungen und liefert eine Reihenfolge der Metalle nach ihrer verschiedenen Ionisirungstendenz. Im vierten Theile wird der Nachweis geliefert, dafs bei gleicher Dissociation des Elektrolyten das Anion ganz ohne Einflufs auf das Potential des Metalls ist. Schliefslich werden noch die absoluten Potentiale von Oxydations- und Reductionsmitteln gemessen, zwischen denen sich gerade in elektrischer Beziehung eine schärfere Grenze ziehen läfst, als nach der gewöhnlichen Auffassung. *Bs.*

K. Kahle. Vergleichende Untersuchungen über die elektromotorische Kraft des Clark'schen Normalelementes. [Mittheilung aus der physikalisch-technischen Reichsanstalt [1]).] — Die meisten früheren Untersuchungen des Clarkelementes sowohl von Latimer Clark selbst, als von Lord Rayleigh, Alder Wright, Swinburne, sowie Glazebrook und Skinner sind an unzweckmäfsig geformten Elementen vorgenommen worden. Einwurfsfreie Ergebnisse können nur an Elementen gewonnen werden, bei denen die gesammte wirksame Oberfläche der Elektroden für alle Temperaturen, welche das Element annehmen soll, von der concentrirten Lösung des Elektrolyten umgeben ist. Diese Forderung erfüllt das Element in der von Lord Rayleigh angegebenen H-Form, weshalb Kahle sämmtliche Versuche mit dieser Normalform des Elementes angestellt hat. Zunächst wird die Constanz und Reproducirbarkeit der H-Form-Elemente geprüft; es zeigte sich, dafs, obwohl die Elemente zu verschiedenen Zeiten und mit verschiedenen Materialien hergestellt wurden, die elektromotorische Kraft keines derselben eine Abweichung vom Normalwerthe zeigt, die mehr als 0,0001 Volt überschreitet, die mittlere Abweichung beträgt 0,000 04 Volt. Auch nach anderthalb Jahren sind keine Aenderungen von mehr als 0,0001 Volt eingetreten. Die das Quecksilber bedeckende Paste von Mercurosulfat, Quecksilber und Zinksulfat darf das Zinkamalgam nicht berühren, da sonst oft sprungweise auftretende und verschwindende, nicht unerhebliche Aenderungen der elektromotorischen Kraft auftreten. Trotzdem ist auch an der Zinkamalgamelektrode Sättigung mit Mercurosulfat erforderlich. Kurz nach dem Zusammensetzen zeigen die

[1]) Ann. Phys. 51, 174—202.

Elemente stets zu hohe Werthe der elektromotorischen Kraft, so dafs eine verbürgte Genauigkeit auf 0,0001 Volt nicht vor Ablauf eines Monats nach der Herstellung zu garantiren ist. Im Weiteren studirt Kahle den Einflufs von Verunreinigungen auf die elektromotorische Kraft. Es zeigte sich Folgendes: Das käufliche Zink enthält keine positiven Metalle, die störend auf die elektromotorische Kraft des Elementes wirken könnten. Vermeidet man die Unregelmäfsigkeiten, welche eine nur oberflächliche Amalgamirung mit sich bringt, durch Verwendung eines festen Amalgams, so dürfte bei Verwendung des käuflichen, chemisch reinen Zinks die negative Elektrode des Elementes weiter keine Fehlerquellen in sich bergen. Verunreinigungen des Zinks durch negativere Metalle geben oft zu schwachen Localströmen Anlafs, die bisweilen Gasentwickelung zur Folge haben, dies ist besonders bei Elementen mit arsenhaltigem Zink der Fall. Man thut daher gut, auf die Reinheit des Zinks grofsen Werth zu legen. Gutes käufliches Zinksulfat enthält nie so starke Beimengung anderer Salze, dafs durch diese die elektromotorische Kraft des Elementes beeinflufst werden könnte; dagegen erniedrigt die Anwesenheit freier Säure die elektromotorische Kraft um einige Zehntausendstel Volt und ruft Gasentwickelung hervor, ist also unter allen Umständen zu vermeiden. Es folgt hieraus, dafs sich bei der Zusammensetzung des H-förmigen Clark'schen Elementes ohne gröfsere Schwierigkeiten die störenden Einflüsse ausschliefsen lassen, welche Abweichungen seiner elektromotorischen Kraft vom normalen Werthe um mehr als 0,0001 Volt bedingen konnten. Es wird dann eingehend die Feufsner'sche Form und die alte englische Form discutirt. Das Studium des Temperatureinflusses zeigt, dafs diese letzteren Formen, die auch sonst den Anforderungen nicht vollständig genügen, speciell bei Temperaturänderungen Abweichungen zeigen während sich der Werth der H-förmigen Elemente, wenn sie vor gröfseren Temperaturänderungen geschützt sind, auf 0,0001 Volt und selbst bei plötzlichen Temperatureinflüssen auf 0,001 Volt angeben läfst. *Bs.*

K. Kahle. Vorschriften zur Herstellung von Clark'schen Normalelementen. [Mittheilung aus der physikalisch-technischen Reichsanstalt [1].] — Auf Grund der eingehenden Untersuchungen über Clark'sche Normalelemente sind hier die Vorschriften zur Herstellung möglichst genauer Reproductionen derselben angegeben. Das von Kahle empfohlene Gefäfs für das Element schliefst sich

---

[1]) Ann. Phys. 51, 203—211.

in seiner Form wesentlich an die von Lord Rayleigh angegebene H-Form an, hat aber nur eine Einfüllöffnung, welche durch einen als Thermometer ausgebildeten eingeschliffenen Glasstöpsel verschliefsbar ist. In den einen Schenkel wird reines Quecksilber, in den anderen ein heifsflüssiges, nach dem Erkalten erstarrendes Amalgam geschüttet, das etwa 90 Thle. Quecksilber und 10 Thle. Zink enthält. Die in den Boden der Schenkel eingeschmolzenen Platindrähte müssen vom Quecksilber bezw. Amalgam völlig bedeckt sein. Auf das Quecksilber wird eine 1 cm hohe Paste gebracht, die durch Zusammenreiben von Quecksilberoxydulsulfat und Quecksilber mit einem aus Zinksulfatkrystallen und concentrirter Zinksulfatlösung gebildeten Brei gewonnen ist. Sowohl die Paste als auch das Zinkamalgam werden darauf mit einer 1 cm hohen Schicht von Zinksulfatkrystallen überdeckt und dann das ganze Gefäfs soweit mit concentrirter Zinksulfatlösung gefüllt, dafs beim Einsetzen des Glasstöpsels noch eine kleine Luftblase bleibt, die bei starker Temperaturänderung das Gefäfs vor dem Zerspringen schützt. Beim endgültigen Verschlufs des Gefäfses wird vor dem Einfügen des Glasstöpsels derselbe an seinem oberen Rande mit einer alkoholischen Schellacklösung bestrichen und dann fest eingedreht. Bei versandfähigen Elementen wird am Quecksilberpol statt des Quecksilbers ein kreisförmiges Platinblech als Elektrode verwandt, welches elektrolytisch amalgamirt wird. Was die Zubereitung der Materialien betrifft, so soll das *Quecksilber* von allen gröberen Verunreinigungen nach bekanntem Verfahren gereinigt und im Vacuum destillirt sein. Das *Zink*, welches im Handel als chemisch rein bezeichnet wird, kann ohne Weiteres benutzt werden. Zur Herstellung des Amalgams füge man zu 9 Gew.-Thln. Quecksilber 1 Gew.-Thl. Zink hinzu und erwärme beides in einer Porcellanschale so lange unter mäfsigem Umrühren auf wenigstens 100°, bis sich alles Zink gelöst hat. Das käufliche Zinksulfat wird mit Congoroth auf Säure, mit Rhodankalium auf Eisen geprüft. Durch Kochen mit Zinkspänen werden merkliche Mengen Säure neutralisirt und durch Elektrolyse nach einem von der Reichsanstalt ausgearbeiteten Verfahren die Reinigung von Eisen erzielt. Die näheren Einzelheiten, betreffend die Herstellung der beiden Salze, wolle man im Original nachlesen. *Bs.*

S. Skinner. Das Clarkelement während der Stromabgabe [1]. — Der Verfasser untersucht Clarkelemente während der Stromabgabe. Die Resultate der Arbeit lassen sich in die beiden Sätze

[1]) Phil. Mag. **38**, 271—279.

zusammenfassen: Die elektromotorische Kraft der Polarisati
steht in einer bestimmten Zelle in directem Zusammenhang n
der Stromdichte. Bleibt die der Zelle entzogene Stromstärke d
gleiche, so steigt die elektromotorische Kraft der Polarisati
langsam an. Im Allgemeinen erweist sich eine Stromentnahr
mit der Stromdichte $N.D._{100} = 0{,}01$ Amp. noch als durchaus u
schädlich für die Elemente. *Bs.*

Franz Streintz. Ueber die thermochemischen Vorgänge i
Secundärelement [1]). — Nimmt man als Vorgang im Bleiaccum
lator die Bildung von Bleisulfat und Wasser aus Schwefelsäu
Blei und Bleisuperoxyd an, so ergiebt sich die thermochemisc
Energie des Secundärelementes durch die Gleichung: PbO
$+ 2H_2SO_4 aq + Pb = 2PbSO_4 aq + 87000$ cal. Daraus berechn
sich die elektromotorische Kraft des Elementes, soweit sie d
Wärmewirkung (Aenderung der Gesammtenergie) zuzuschreib
ist, zu 1,885 Volt. Berechnet man die Aenderung der Gesamm
energie aus der an einem Accumulator mit möglichst verdünnt
Schwefelsäure gemessenen elektromotorischen Kraft und ihre
Temperaturcoëfficienten, so ergiebt sich 1,860 Volt. Die Uebe
einstimmung beider Werthe läfst nichts zu wünschen übrig u
macht den obigen stromliefernden Vorgang sehr wahrscheinlich. *B*

Paul Schoop. Die Theorie der Bleiaccumulatoren na
M. G. Darrieus und Beitrag zur Frage der Lebensdauer d
Bleisammler [2]). — Der Verfasser giebt einen von eigenen Beme
kungen begleiteten Auszug aus einer Abhandlung von Darrieus
Dieser nimmt an, dafs bei der Ladung an der Anode Uebe
schwefelsäure entsteht, welche das Bleioxyd des entladenen Acc
mulators in Bleisuperoxyd verwandelt. Taucht man eine bis z
Sauerstoffentwickelung geladene Bleisuperoxydplatte in rein
Wasser, so sinkt entlang der Plattenoberfläche eine syruparti
Flüssigkeit herab, die unter Sauerstoffentwickelung sich im Wass
löst. Diese Flüssigkeit giebt mit Chromsäure nicht die Wasse
stoffsuperoxydreaction, oxydirt nicht arsenige Säure, wohl ab
Jodwasserstoff. Darrieus hält sie für Ueberschwefelsäure. B
der Entladung der aus Bleisuperoxyd bestehenden Platte entste
nicht Bleisulfat, sondern Bleioxyd. Eine positive Accumulatorplat
wurde nach der Entladung des Accumulators bis auf 1,80 Vo
herausgenommen und untersucht, wobei das Bleisulfat nach Au

[1]) Ann. Phys. 53, 698—706; dasselbe im Monatsh. Chem. 15, 285—29
— [2]) Zeitschr. Elektrotechn. u. Elektrochem. 1, 293—298. — [3]) Bull. de
Soc. intern. des Electriciens 1892.

waschen der freien Schwefelsäure mit kaltem und dann mit heifsem Wasser durch Kochen mit Soda zersetzt wurde. In der Sodalösung wurde die Schwefelsäure bestimmt und daraus das Bleisulfat berechnet. Die Platten enthielten 1,16 bis 4,41 Proc. Bleisulfat. Nach Abzug des von der Entladung in der Platte vorhandenen Bleisulfats (0,19 bis 3,60 Proc.) enthielt die Platte an frisch gebildetem Bleisulfat 0,81 bis 4,74 Proc., während der Stromentnahme 18,66 bis 29,47 Proc. Bleisulfat entsprachen. Letzteres kann also nicht primäres Product der Entladung sein. Vielmehr ist es erst secundär durch Einwirkung der Schwefelsäure auf das Bleioxyd entstanden. (Es wäre möglich, dafs in der Platte bei der Entladung der Anode zunächst ein colloidales Bleisulfat entsteht, das durch das heifse Wasser hydrolytisch gespalten wird und so dem Nachweis entgeht.) An der Kathode entspricht die gebildete Menge Bleisulfat der theoretischen. Indessen glaubt Darrieus, dafs auch an der Kathode die Sulfatbildung secundär erfolgt, weil bei der Entladung eines mit Natriumsulfat statt mit Schwefelsäure gefüllten Accumulators (mit 1,89 Volt) die negative Platte kein Bleisulfat enthielt. Das in Natriumsulfat entladene Material besteht wahrscheinlich aus einem Gemenge von Blei und Bleisuboxyd. Darrieus nimmt an, dafs das Bleisuboxyd auch im Schwefelsäureaccumulator das normale Product an dem negativen Pol ist. Es reagirt aber sofort mit der Schwefelsäure unter Bildung von Bleisulfat und metallischem Blei. Dadurch, dafs letzteres dem Bleisulfat, welches für sich nicht leitet, innig beigemengt ist, wird die Möglichkeit der schnellen Reduction des Sulfats bei der Ladung gegeben. *Bdl.*

Paul Schoop. Ueber das Messen der elektromotorischen Gröfsen an Accumulatoren [1]). — Es kommt für die Beurtheilung der Accumulatoren aufser auf Capacität und Nutzeffect auf die Lebensdauer an. Durch Untersuchung des Accumulators läfst sich die Aenderung der einzelnen Platten, die schliefslich zu einer Abnahme der Capacität und der Widerstandsfähigkeit führt, lange bevor das Element unbrauchbar geworden ist, erkennen und es lassen sich Vorsichtsmafsregeln treffen. Der Verfasser beschreibt Methoden zur Messung der Spannung, des Widerstandes sowohl des Elementes als der einzelnen Platten und der Aenderung des Potentials der einzelnen Platten während der Ruhe und der Stromentnahme. Zur besseren Erhaltung der Platten empfiehlt der Verfasser die Circulation der Säure. Es wird an Beispielen die

[1]) Zeitschr. Elektrotechn. u. Elektrochem. 1, 234—243.

Verwendung der Versuchsresultate zur Charakteristik einzelner Plattentypen gezeigt. *Bdl.*

J. Z. Ueber Reactionen an der Superoxydelektrode [1]). — An einer Accumulatorzelle, die in völlig geladenem Zustande einige Jahre unberührt gestanden hatte, war die active Masse am Rande, wo sie das Bleigerüst berührte, stark zerstört und mit Sulfat bedeckt. Die Sulfatbildung und die Zerstörung auf der positiven Platte sind durch einen elektrolytischen Procefs zu erklären, der zwischen Bleigerüst und activer Masse sich abspielt. Platten, welche hauptsächlich aus activer Masse und einem schwachen, schmalen Bleigerüst bestehen, zeigen eine geringere Sulfatbildung als Gitterplatten. *Op.*

F. Grünwald. Herstellung der wirksamen Masse für Sammelbatterien [2]). — Die wirksame Masse wird durch Mischen von fein zertheiltem Blei (oder Bleiverbindungen) mit Leinöl oder borsaurem Manganoxydul hergestellt. Das Gemenge wird in die Rahmen der Platten eingebracht und an der Luft oder in einem mäfsig erwärmten Ofen getrocknet. Bei der Formirung wird die Borsäure des borsauren Manganoxyduls in Bor und Sauerstoff zersetzt. Letzterer unterstützt den durch die Elektrolyse der Flüssigkeit freigewordenen Sauerstoff bei der Umwandlung des Bleipulvers und des Manganoxyduls in Superoxyde; das Bor schlägt sich am negativen Pol der Bleiplatte nieder, während das Leinöl durch den Sauerstoff vollends verharzt wird und so als Bindemittel dient. *Op.*

C. Payen. Die Chlorid-Accumulatoren-Batterie [3]). — Aus einem Gemenge von Bleichlorid und Zinkchlorid werden in geeigneten Formen kleine Platten von weifser Farbe gegossen, die sehr spröde sind. Für negative Platten haben dieselben eine Gröfse von ca. $^3/_4$ Zoll und eine Dicke von $^5/_{16}$ Zoll und sind in Gruppen von vier Stück durch Leisten mit einander verbunden. Für positive Platten ist die Masse in einzelne Rauten mit abgeschrägtem V-förmigem Umfang gegossen. Diese Rauten werden in eine Form gelegt und unter hohem Druck mit einer Legirung aus Blei und Antimon in geeigneten Mengenverhältnissen umgossen, wodurch die Platten in den Bleirahmen fest eingelagert werden. Die Gufsstücke mit den Chloridplatten werden dann mit Zinkplatten in eine verdünnte Zinkchloridlösung

---

[1]) Zeitschr. Elektrotechn. u. Elektrochem. 1, 203—204. — [2]) D. R.-P. Nr. 73042. — [3]) J. Frankl. Inst. 138, 241—247.

gebracht und abwechselnd mit einander durch eine metallische Leitung verbunden. Diese Anordnung ist einer kurz geschlossenen Primärbatterie entsprechend. Die chemische Reaction besteht in der Zersetzung der Chloride und es hinterbleibt schliefslich ein dichter Rahmen mit Tafeln aus Schwammblei, die dann auf gewöhnliche Weise formirt werden. Das Schwammblei ergiebt sich so als aus Krystallen bestehend, deren Längsaxen senkrecht zur Oberfläche der Platten stehen, wodurch eine Ausdehnung der Masse bei der Elektrolyse ohne Formveränderung der Platte ermöglicht wird. Durch die molekulare Aneinanderlagerung der Krystalle ist die Bindung und die elektrische Leitung der Platten die denkbar beste. Auch die Oberfläche der Masse gewinnt durch diese krystallinische Beschaffenheit an Gröfse. Die interkrystallinen Zwischenräume bewirken die nöthige Porosität der Platte. Alle diese Vortheile bewirken die hohe Capacität einer derartigen Batterie. Zwischen die Platten ist eine dünne Asbestscheibe eingeschoben, die den inneren Widerstand nicht wesentlich erhöht, aber Kurzschlüsse innerhalb der Platten verhindert. Der durch mangelnden Contact zwischen activer Masse und Gitter verursachte Widerstand ist durch die Art der Fabrikation auf ein Minimum reducirt. Die Batterien haben sich in Paris für Beleuchtungszwecke sehr gut bewährt, ebenso in einigen Betrieben in Philadelphia. *B.*

A. Wilke. Batterieschalter für Accumulatorenbatterien in elektrochemischen Laboratorien [1]). — Verfasser beschreibt an der Hand verschiedener Skizzen eine Schaltung für Accumulatorenbatterien, die in einfacher Weise die Schaltung der Zellen zu Gruppen variiren läfst. *Op.*

A. Schmidt. Ueber eine zweckmäfsige Anordnung von Accumulatoren für chemische Laboratorien [2]). — In einem Holzkasten befinden sich vier aus Bleigefäfsen bestehende Accumulatoren von je 8 Amp.-St.-Capacität, die vollständig geschlossen und nur oben mit einer Oeffnung zum Einfüllen der Säure versehen sind. Die positiven und negativen Pole jeder Zelle sind durch Drähte mit einem Schaltbrett verbunden, das auf der Vorderseite des Holzkastens aufgeschraubt ist und zwar führen die Drähte der positiven Pole zur oberen, die der negativen Pole zur unteren Hälfte des Schaltbrettes. Beide Hälften des Schaltbrettes bestehen aus vier viereckigen Messingplatten, die durch geeignete Stöpselung die Elemente in der verschiedensten Weise zu schalten gestatten. Die Kästen

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 1894, S. 317—321. — [2]) Chemikerzeit. 18, 468.

werden von der Firma E. Leybold's Nachfolger, Köln a. Rh., in den Handel gebracht. *Op.*

P. Schoop. Hat der alkalische Zink-Kupfer-Accumulator Aussicht auf baldige praktische Verwerthung im Trambetrieb [1]. — Fast alle Versuche, den Bleiaccumulator als Betriebsmittel für Trambahnen zu verwenden, sind gescheitert, hauptsächlich aus finanziellen Gründen, da er eine Amortisation von 50 bis 100 Proc. des Werthes verlangt und weil ferner die eigentlich elektrochemische Seite der Bleizelle noch wenig studirt ist. An Stelle des Bleiaccumulators hat man Versuche mit dem Zinksammler gemacht, bei dem eine Zinkplatte als Anode, Kupferoxyd, in einem eisernen Becher enthalten, als Kathode und als Elektrolyt eine wässerige Lösung von Kalihydrat dient. Beim Schliefsen des Stromkreises löst sich Zink auf und das Oxyd wird zunächst in Oxydul und dann in metallisches Kupfer verwandelt. Wiewohl dieser Sammler bezüglich der Capacität wie Kraftabgabe dem Bleiaccumulator überlegen ist, scheitert seine Verwendung an der geringen Zuverlässigkeit und Dauerhaftigkeit, sowie an der umständlichen Behandlung, die dieser Accumulator erfordert, indem er bei 50° geladen werden und zur Bildung eines regelmäfsigen Zinküberzuges der Elektrolyt in steter Bewegung gehalten werden mufs. Ferner mufs der Elektrolyt sorgfältig gegen Luft geschützt werden, da sich sonst Kaliumcarbonat bildet. *Op.*

H. N. Warren. Das Magnesiumelement [2]. — An Stelle der Daniellelemente mit hohem innerem Widerstand und der Bunsen- und Groveelemente mit stark ätzenden Reagentien empfiehlt Verfasser eine Zelle, in welcher Zink durch einen Magnesiumstab ersetzt ist, welcher sich innerhalb einer Thonzelle in Ammoniumchlorid befindet. Umgeben ist die Thonzelle von einer Kupferelektrode in stark mit Salzsäure angesäuerter Kupferchlorürlösung. Die Combination soll die Spannung einer Salpetersäure- oder Chromsäurezelle liefern. *B.*

Queen u. Co. Kleines Trockenelement [3]. — Auf dem Boden eines zugeschmolzenen Glasrohres sitzt eine Kohleelektrode, in die zur Ableitung ein Platindraht eingesetzt ist. Der untere Raum ist bis an die obere Fläche der Kohle mit einer depolarisirenden Paste gefüllt, die entweder aus einem Brei von Jodschwefel oder einem Gemisch von Quecksilberoxyd und Jod besteht; letzterer Depolarisator giebt eine etwas höhere elektromotorische Kraft.

[1] Zeitschr. Elektrochem. 1894, S. 131—134. — [2] Chem. News **70**, 179. — [3] Zeitschr. Elektrochem. 1894, S. 93.

Die Röhre ist dann weiter mit einer Paste von $2 AlCl_3 + 3 ZnO + 6 H_2O$ gefüllt, in die ein Zinkstab taucht. Das Ganze wird dann zunächst mit einer zähflüssigen Masse — Chatterton-Compound — vergossen und dann mit Gyps verschlossen. Die elektromotorische Kraft dieser Elemente soll bei 25 bis 30 Ohm innerem Widerstand 1,35 bis 1,40 Volt betragen. *Op.*

W. Walker und R. F. Wilkins. Verbesserungen in primären Volta'schen Batterien [1]). — Zwischen ein Drahtnetz und ein Diaphragma, das die Zinkelektrode enthält, sind Stücke von Retortenkohle gepackt, über welche continuirlich der Elektrolyt fliefst; der Ueberschufs sammelt sich in einem darunter befindlichen Gefäfs. Die grofse Oberfläche, welche die Kohle der Luft bietet, bewirkt, dafs der bei der Stromerregung entstandene Wasserstoff durch den Luftsauerstoff oxydirt wird. *Op.*

Alfred Ditte. Beitrag zum Studium der Vorgänge im Leclanchéelement und in einigen analogen Elementen [2]). — Es wird ein ausführlicherer Bericht über die Untersuchungen gegeben, welche nach anderer Quelle schon früher [3]) besprochen worden sind. *Bdl.*

P. L. Aslanoglou. Seewasser als chemischer und mechanischer Depolarisator für Primärbatterien [4]). — Verfasser ersetzt das Chlorammonium der Leclanchéelemente durch Seewasser. Die Batterien sind so angebracht und eingerichtet, dafs das Meerwasser direct in die Zellen eindringen kann und durch seine Bewegung die Platten mechanisch depolarisirt. Die Batterie liefert eine kleine elektromotorische Kraft, stellt sich aber im Preise viel billiger als die gewöhnlichen Leclanchéelemente. *B.*

Frederick J. Smale. Studien über Gasketten [5]). — Smale hat die Prüfung der von Ostwald auf Grund der Nernst'schen osmotischen Theorie der galvanischen Stromerzeugung aufgestellten Theorie der Gasketten unternommen. Nach einer historischen Uebersicht wird die Theorie der Gaskette entwickelt; ein weiterer Abschnitt ist dann der Beschreibung und Anordnung des Apparates gewidmet. Der erste Theil der Untersuchung umfafst nun zunächst Versuche mit Wasserstoff und Sauerstoff, sowie die Prüfung des Einflusses, den Beschaffenheit und Gröfse der Elektroden auf die elektromotorische Kraft der Gaskette ausüben. Es zeigt sich, dafs das Elektrodenmetall irrelevant ist, Gold, Platin und Palladium

---

[1]) Engl. Pat. Nr. 10942; Chem. Soc. Ind. J. 13, 529. — [2]) Ann. chim. phys. [7] 1, 115—144. — [3]) JB. f. 1893, S. 171, 172. — [4]) Chem. News 69, 210—211. — [5]) Zeitschr. physik. Chem. 14, 577—621.

ergeben sehr nahe gleiche Werthe. Mit Kohlenelektroden liefsen sich dagegen keine constanten Resultate erreichen. Die Elektroden dürfen für die Messungen nicht zu klein gewählt werden; dies gilt weitaus am meisten für die Sauerstoffelektrode. Weiterhin wird der Einflufs der Natur und Concentration des Elektrolyten auf die elektromotorische Kraft der Gaskette untersucht. Es zeigt sich, dafs für Elektrolyte, bei denen keine Einwirkung der Gase auf den Elektrolyten stattfindet, sich annähernde Unabhängigkeit der elektromotorischen Kraft vom Elektrolyten ergiebt. Bei den Salzlösungen zumal waren constante Resultate überhaupt nicht zu erwarten, weil die geringsten durchgegangenen Strommengen Säure-Alkali-Polarisation zur Folge haben, die sogleich beträchtliche Aenderung der Spannung bedingen kann. Weiterhin werden Messungen an Wasserstoff-Chlor-Gasketten, sowie solche mit Wasserstoff an der einen, Brom oder Jod an der anderen Elektrode ausgeführt, auch Wasserstoff-Luft-Ketten werden gemessen. Im zweiten Theile der Arbeit werden zunächst Flüssigkeits-Concentrations-Ketten mit Wasserstoffelektroden gemessen, bei denen sich stets eine befriedigende Uebereinstimmung mit der Theorie ergiebt. Es werden dann weiterhin die elektromotorischen Kräfte der Einzelgaselektroden bestimmt. Theil III bringt zunächst die Bestimmung des Temperaturcoëfficienten der Wasserstoff-Sauerstoff-Kette, wobei diese sich als reversibel ergiebt. Weiterhin wird der Temperaturcoëfficient der Wasserstoffelektrode allein zu bestimmen versucht und daraus eine Abnahme der Lösungstension mit der Temperatur zu folgern versucht; leider ohne Berücksichtigung der Thermoketten zwischen den Elektrolyten. *Bs.*

L. Cailletet und E. Collardeau. Bemerkungen über die Condensation der Gase der Elektrolyse durch poröse Körper und besonders durch die Metalle der Platingruppe. Anwendungen auf das Gaselement. Elektrische Accumulatoren unter Druck[1]. — Die Verfasser haben Elektroden hergestellt aus Platinmohr, der in kleine Säckchen aus Seidenstoff geprefst war und einen Platindraht als Zuleitung hineingesteckt erhielt. Zwischen zwei solchen Elektroden wurde Wasser elektrolytisch zerlegt und ein grofser Theil der Gase von den Schwammelektroden aufgenommen. Bei der Depolarisation läfst sich ein Theil der hineingesteckten elektrischen Energie wiedergewinnen. Es zeigte sich nun, dafs die Capacität eines solchen kleinen Gasaccumulators sich durch Druckerhöhung ganz erheblich steigern liefs. Der Nutzeffect betrug für

[1]) Compt. rend. **119**, 830—834.

Strom 95 bis 98 Proc. und die Capacität für 1 kg Platinmohr 56 Ampèrestunden. Bei Palladium wurde sogar unter 600 Atm. eine Capacität von 176 Ampèrestunden erreicht. Berthelot[1]) kommt im Anschlufs an diese interessanten Resultate in einer kurzen Bemerkung auf seine Platinwasserstoffverbindungen zurück. *Bs.*

K. R. Koch u. A. Wüllner. Ueber Ausbreitungswiderstand und Polarisation an Elektroden von kleiner Oberfläche[2]). — Die Verfasser haben sich früher (JB. f. 1892, S. 414) mit der galvanischen Polarisation an kleinen Elektroden beschäftigt und sind nun durch Bemerkungen von Richarz zu dieser Arbeit zur Untersuchung darüber veranlafst worden, in wie weit sich bei den kleinen der Ausbreitungswiderstand an den hohen beobachteten Polarisationen betheiligt. Die vorliegenden Beobachtungen scheinen den Verfassern dafür zu sprechen, dafs der auftretende Uebergangswiderstand nicht durch einen jedem Elektrolyten speciell eigenthümlichen Körper hervorgerufen wird, sondern dafs die Ursache mehr in allgemein bei der Polarisation auftretenden Umständen zu suchen sein wird. Es liegt demgemäfs nahe, hierbei an eine Gas- oder Dampfschicht als Ursache des Widerstandes zu denken, doch scheint den Verfassern dies nicht mit dem allmählichen Wachsthum der Polarisation in Einklang zu bringen zu sein. *Bs.*

P. Springmann. Ueber die Polarisation an festen Niederschlägen zwischen Elektrolyten[3]). — Springmann hat zwei Salzlösungen, die mit einander unlösliche Niederschläge geben, in die Elektrodenräume eines elektrolytischen Troges gebracht und Strom durchgeleitet, derart, dafs der Niederschlag im Diaphragma, das aus Pergamentpapier, Gyps oder Thonzellen bestand, entstehen mufste. Es sind nicht nur Salzpaare gewählt, deren Niederschläge die Eigenschaften halbdurchlässiger Membranen haben, sondern auch zahlreiche andere, um einen Vergleich zu ermöglichen. Es wird besonders der Einflufs der Stromstärke, der Concentration unter Berücksichtigung des Einflusses der Stromstärke, der Einflufs der Temperatur und der Wandbeschaffenheit untersucht. In einzelnen Fällen tritt sehr erhebliche Polarisation ein in Folge Bildung eines metallischen Zwischenleiters, so beim Blei, wo sich auch der Polarisationswerth nahe 2 Volt findet. In anderen Fällen wiederum tritt grofse Widerstandsvermehrung in Folge Bildung sehr schlecht leitender Niederschlagsschichten auf. Das einzelne

---

[1]) Compt. rend. **119**, 834. — [2]) Ann. Phys. **52**, 691—699. — [3]) Daselbst **51**, 141—155.

Beobachtungsmaterial ist zu mannigfaltig, um hier eingehender angeführt zu werden. *Bs.*

Th. Des Coudres. Der zeitliche Verlauf der Selbstpolarisation in geschlossenen Amalgam-Concentrationselementen [1]. — Studirt man das thermoelektrische Verhalten verdünnter Amalgame, so steht wegen der auch für solche vorhandenen Gültigkeit der Gesetze des osmotischen Druckes zu erwarten, dafs Erscheinungen analog dem Ludwig'schen Phänomen innerhalb des verschieden temperirten Amalgams auftreten werden, so dafs also der Diffusionscoëfficient des Metalls im Quecksilber bei thermoelektrischen Versuchen mit verdünnten Amalgamen vielleicht eine Rolle spielen kann. Um nun auf experimentellem Wege solche Diffusionsconstanten zu ermitteln, lassen sich Methoden ableiten, welche in mehrfacher Hinsicht der von H. F. Weber zur Bestimmung von Diffusionsconstanten von Elektrolyten analog sind. Auf den rein mathematisch-physikalischen Inhalt der Arbeit kann nicht eingegangen werden, nur sei erwähnt, dafs sich Resultate ergeben, welche zum Theil in guter Uebereinstimmung mit der Erfahrung stehen. *Bs.*

Jan Roszkowski. Studien über die kathodische Polarisation. I. Verlauf und Gröfse der galvanischen Polarisation bei festen Kathoden [2]. — Der Zweck der Untersuchungen ist in erster Linie das Studium des ganzen Verlaufs und der Stärke der kathodischen Polarisation, sowie die Wirkung der Oberflächenbeschaffenheit der Kathode auf den Verlauf und die Gröfse der Wasserstoffpolarisation. Daher sind die Untersuchungen entsprechend den in Betracht kommenden Stoffzuständen in solche mit festen und solche mit flüssigen Kathoden eingetheilt. Die Messungen werden gegen eine Normalelektrode ausgeführt unter besonderer Berücksichtigung des Schutzes gegen die Stromlinien des polarisirenden Stromes. In den Vorversuchen wurde untersucht die Abhängigkeit der Polarisation von der Zeit bei constanter polarisirender Kraft, die Beziehungen zwischen der Wasserstoffpolarisation und der Stromintensität der elektrolysirenden Kette, die Abhängigkeit von der polarisirenden Stromquelle, und namentlich von der Gröfse der Elektroden. Weiterhin wird an Platinelektroden der Einflufs der Oberflächenbeschaffenheit studirt und zwar werden 1. sorgfältig polirte, spiegelglatte Platinkathoden, 2. platinirte Platinplatten, 3. zerkratzte, und 4. mit Platingrau bedeckte Platten untersucht. Die niedrigsten Werthe geben die platinirten Elektroden, dann

[1]) Ann. Phys. 52, 191—206. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 15, 267—304.

folgen die mit Platingrau bedeckten und schliefslich die polirten, zu allerletzt die polirten und zerkratzten Elektroden. Bei keiner Elektrodensorte konnte ein Polarisationsmaximum constatirt werden. Der Verlauf der Wasserstoffpolarisation gestaltet sich am regelmäfsigsten bei den platinirten Platinkathoden, wo dieselbe proportional der elektromotorischen Kraft des primären Stromes ansteigt. Die Gröfse der kathodischen Polarisation ist von der Occlusionsfähigkeit der Elektroden für Wasserstoff abhängig. Die mit Silberelektroden angestellten Versuche ergeben ganz ähnliche Resultate; vor allen Dingen konnte auch hier bis zu einer polarisirenden elektromotorischen Kraft von 4,8 Volt kein Maximum der Polarisation erreicht werden. *Bs.*

Jan Roszkowski. Studien über die kathodische Polarisation. II. Verlauf und Gröfse der galvanischen Polarisation bei flüssigen Elektroden [1]). — Die Untersuchungen mit flüssigen Kathoden, die in ganz ähnlicher Weise wie die Versuche in Theil I dieser Arbeit angestellt werden, erstrecken sich auf Elektroden aus Quecksilber, ferner Zink-, Blei- und Kupferamalgame und schliefslich auf Elektroden aus Wood'schem Metall. Auch hier gelang es nicht, einen bei steigender primärer elektromotorischer Kraft unveränderlich bleibenden Werth des Potentialunterschiedes an der Kathode, das sogenannte „Polarisationsmaximum", zu constatiren, trotzdem die früheren Angaben entsprechende Höhe der polarisirenden Kraft in allen Fällen überschritten wurde. Bei den Kathoden aus Wood'schem Metall wurde constatirt, dafs die Polarisationswerthe im Momente des Schmelzens oder Erstarrens ungeändert blieben. Bei höheren Polarisationswerthen haben flüssige Elektroden unabhängig von ihrer Natur dieselbe Polarisation. *Bs.*

M. L. Houllevigue. Elektrolyse und Polarisation von Salzgemischen [2]). — Die Resultate der ziemlich umfangreichen Experimentaluntersuchung lassen sich folgendermafsen zusammenfassen: Der von Buff aufgestellte Satz, dafs das Verhältnifs, in welchem zwei Metalle aus der Lösung des Salzgemisches abgeschieden werden, von der Stromdichte unabhängig sein soll, darf nur als Grenzgesetz für genügend hohe Stromdichten betrachtet werden. Dagegen besteht zwischen den Concentrationsänderungen des Gemisches und der Zusammensetzung der Zersetzungsproducte ein einfacher Zusammenhang. Die Polarisation hängt von allen Componenten des Salzgemisches ab, auch wenn nur *ein* Salz wirklich zerlegt wird. Der von Lippmann formulirte Satz, dafs die

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 15, 305—322. — [2]) Ann. chim. phys. [7] 2, 351.

Polarisation einer Elektrode Null bleibt, so lange in dem Salzgemisch ein Salz des Elektrodenmetalls vorhanden ist, gilt nur für geringe Stromdichte, namentlich je geringer die Quantität des gelösten Salzes ist. Zwischen der Natur der Niederschläge und der vorhandenen Polarisation besteht ein theoretischer Zusammenhang. Bei der Untersuchung kamen lediglich Lösungen in Frage, aus denen gut bestimmbare Metalle abgeschieden wurden; für constante treibende elektromotorische Kraft, constanten Strom und gleichmäfsige Stromdichte an der Elektrode wurde Sorge getragen. *Bs.*

O. Wiedeburg. Ueber die Gesetze der galvanischen Polarisation und Elektrolyse [1]). — Der Verfasser beabsichtigt, in Form mathematischer Analyse eine möglichst umfassende Darstellung der Polarisationserscheinungen zu geben und hofft damit eine bessere „Erklärung" derselben im Sinne Kirchhoff's zu erzielen, als bisher gegeben worden ist. Die wesentlichste Annahme Wiedeburg's ist diejenige, dafs „nicht alle herangeführten Ionen an den Elektroden elektromotorisch wirksam sind, sondern unter allen Umständen nur ein Bruchtheil derselben, während der Rest „neutralisirt" wird, seine Ionennatur verliert und zum Potentialsprung nichts beiträgt". Eine Ableitung oder Erklärung für diese Annahme giebt der Verfasser nicht, ebenso wenig bringt derselbe eigene Versuche zur Verwerthung. Ostwald sagt daher mit vollstem Recht in einer Besprechung dieser Arbeit: „Das Interesse an der Abhandlung beschränkt sich auf den formalen Nachweis, dafs in der That die „Beschreibung" einer Anzahl von Polarisationserscheinungen auf dem angegebenen Wege gelingt." *Bs.*

C. Nourrisson. Ueber die Zersetzungsspannung der Alkalisalze [2]). — Verfasser hat versucht, aus den vorhandenen Daten über die Wärmetönungen der Alkalisalze die Zersetzungsspannungen dieser Salze zu berechnen und die erhaltenen Resultate durch Versuche zu bestätigen. Für die Elektrolyse von NaCl kommen folgende Daten in Betracht:

$NaCl = Na + Cl$	$-$ 96,4 Cal.
$H_2O = H_2 + O$	$-$ 68,4 „
$Na + O + H + aq = NaOH$	$+$ 111,8 „
Theilweise Oxydation von Cl	$+$ 6 „
	$-$ 47 Cal.

47 Cal. müssen demnach bei der Spaltung aufgewandt werden, diese entsprechen einer Spannung von 2,02 Volt. Für NaBr

[1]) Ann. Phys. 51, 302—345. — [2]) Compt. rend. 118, 189—192; Arch. ph. nat. 32, 181—190.

berechnen sich die Zersetzungsspannungen zu 1,75 Volt, für J Na zu 1,16 Volt. 1 Aeq. Natriumsulfat braucht 49,9 Cal. zur Spaltung, was einer Zersetzungsspannung von 2,15 Volt entspricht. Für die Nitrate beträgt die so berechnete Minimalspannung 2,07 (gef. 2,3 bis 2,4), derselbe Werth berechnet sich für die Chlorate (gef. 2,4). Natrium kann hier in diesen Fällen ohne Aenderung der Spannung durch andere Alkalimetalle ersetzt werden, woraus sich nach dem Verfasser das Gesetz ergiebt, dafs die Zersetzungsspannung eines gelösten Alkalisalzes für jede Säure einen constanten Werth besitzt. *Mr.*

Max Le Blanc. Ueber die kleinste zur Elektrolyse von Elektrolyten nothwendige elektromotorische Kraft [1]).

Berthelot. Bemerkungen zur vorstehenden Notiz: Ueber die Grenzen der Elektrolyse [2]).

Max Le Blanc. Ueber die kleinste zur Elektrolyse von Elektrolyten nöthige elektromotorische Kraft [3]).

Berthelot. Bemerkungen zur vorstehenden Abhandlung [4]).

Berthelot. Bemerkungen über die Grenzen der Elektrolyse [5]). — Diese zusammengehörige Folge von Artikeln spitzt sich, ursprünglich von Prioritätsreclamationen Le Blanc's gegenüber Nourrisson ausgehend, zu einer Debatte über die Werthschätzung der Thomson'schen Regel, resp. des Berthelot'schen Princips zu, dessen strenge Gültigkeit als „Gesetz“ Berthelot annimmt. Zur Zeit, wo wir wissen, dafs das Berthelot'sche Princip nicht streng gültig, dafs aber die Wärmetönung eines Processes, in vielen Fällen wenigstens, ein annäherndes Mafs für die freie Energie (und damit die elektromotorische Kraft) desselben liefert, dürfte sich ein näheres Eingehen auf die Artikel erübrigen. In dem letzten derselben bringt Berthelot nochmals eine Wiederholung des vorher Gesagten, ohne etwas Neues zu bieten. *Bs.*

Max Le Blanc. Primäre oder secundäre Wasserzersetzung [6]). — Nachdem Le Blanc durch seine Arbeiten den Nachweis geliefert hatte, dafs die elektrolytischen Erscheinungen bei der Wasserzersetzung weit mehr für eine primäre Abscheidung der Componenten des Wassers sprechen, als für eine intermediäre Abscheidung der Anionen und Kationen des betreffenden Elektrolyten, hat Arrhenius für die alte Ansicht der secundären Wasserzersetzung verschiedene Gründe ins Feld geführt, deren Wider-

---

[1]) Compt. rend. **118**, 411—412. — [2]) Daselbst, S. 412—415. — [3]) Daselbst, S. 702—707. — [4]) Daselbst, S. 707—709. — [5]) Ann. chim. phys. [7] **3**, 138—144. — [6]) Zeitschr. physik. Chem. **13**, 163.

legung der Hauptgegenstand dieser Abhandlung ist. Arrhenius hielt als Folge der Le Blanc'schen Ansicht die Annahme für nothwendig, dafs der Dissociationsgrad des Wassers durch Zusatz von Elektrolyten erhöht werde. Da nun der Beweis geliefert ist, dafs eine solche nicht eintritt, zeigt Le Blanc, dafs für die primäre Wasserzersetzung eine solche Annahme nicht nothwendig ist, vielmehr die erhöhte Ionenbildungsgeschwindigkeit die flotte primäre Elektrolyse völlig zu erklären vermag. Auch die übrigen Einwände von Arrhenius werden widerlegt und an einem Beispiel die gröfsere Einfachheit der neuen Le Blanc'schen Auffassung veranschaulicht. *Bs.*

O. Wiedeburg. Zur Frage nach dem Grundgesetz der Elektrolyse [1]). — Der Verfasser sucht seine Anschauungen über die Gesetze der Polarisation (Dieser JB., S. 248) gegen Le Blanc zu vertheidigen, indem er der Ansicht ist, dafs die Angabe endlicher Grenzwerthe für die wahrnehmbare Zersetzung eines Elektrolyten, der sogenannten „Zersetzungsspannungen", keinen Sinn habe. Eine Entscheidung zwischen primärer und secundärer Wasserzersetzung bei der Elektrolyse scheint dem Verfasser noch nicht möglich. *Bs.*

Elektrolyse.

W. Ostwald. Die wissenschaftliche Elektrochemie der Gegenwart und die technische der Zukunft [2]). — Die hohe Stufe der Vervollkommnung, auf der die technische Chemie in Deutschland steht, hat ihren Grund in der wissenschaftlichen Ausbildung der Techniker, die sich erst nach einem gründlichen Allgemeinstudium zu specialisiren beginnen, sowie in der engen befruchtenden Beziehung, die zwischen Wissenschaft und Technik besteht. An der Hand von Beispielen wird der Begriff der elektrolytischen Dissociation und des osmotischen Druckes, und auf Grund beider die Theorie der galvanischen Stromerzeugung aus einander gesetzt. Zum Schlufs verweist Verfasser als aussichtsreiche Arbeitsfelder auf das Problem des Kohleelementes, auf die Schaffung eines rationelleren Accumulators und das weite Gebiet der Elektrolyse. *Op.*

Arthur Wilke. Elektricitätswerke und Elektrochemie [3]). — Da die Elektricitätswerke ihren Bedarf mit etwa sechs Stunden voller Leistung voll befriedigen können, so will Verfasser die un-

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 14, 174—180. — [2]) Zeitschr. Elektrochem. 1894, S. 81—84, 122—125. — [3]) Daselbst, S. 134—135.

benutzte Leistung zu elektrochemischen Zwecken verwenden. Die Elektricitätswerke, die mit einem Viertel ihrer möglichen Leistung den gröfsten Theil ihrer Ausgaben so decken können, dafs ihnen nach Abzug der Betriebskosten noch ein mäfsiger Ueberschufs zur Verzinsung übrig bleibt, haben dann bei Erzeugung weiterer Stromleistungen nur die vermehrten Betriebskosten, nicht aber Amortisation und Verzinsung in Rechnung zu ziehen. *Op.*

K. Elbs. Der Einflufs der Elektrochemie auf die chemische Industrie [1]). — In dieser übersichtlichen Zusammenstellung giebt Verfasser ein Bild von der Rolle, die die Elektricität in der Galvanotechnik und in der Elektrometallurgie zur Metallreinigung und Metallgewinnung spielt und bespricht dann die elektrischen Oefen und die technische Darstellung von Chemikalien durch Elektrolyse, sowie die Verwendung der Elektricität in der Bleicherei, Gerberei und Zuckerfabrikation. *Op.*

M. Philip. Technische Anwendungen der Elektricität in der organischen Chemie [2]). — Die Arbeit enthält eine historische Uebersicht über die Anwendung der Elektricität auf dem Gebiete der organischen Chemie. *Op.*

J. W. Langley. Die Verwendung der Elektrolyse in technisch-chemischen Processen [3]). — Verfasser bespricht die Verwendung des elektrischen Stromes zur Raffination von Kupfer und zur Herstellung von Aluminium. Silber kann man in Salpetersäure als Elektrolyt reinigen, wenn die Spannung so genau regulirt wird, dafs die Verunreinigungen in der Anode zurückbleiben. Für die elektrolytische Darstellung von Aetznatron fehlt eine geeignete unangreifbare Elektrode. Zur Desinfection von Abwässern kann mit Vortheil elektrolysirtes Seewasser benutzt werden. *Op.*

Arthur Wilke. Eine wirthschaftliche Frage der Elektrochemie [4]). — Verfasser bespricht die der deutschen chemischen Industrie drohende Concurrenz, die ihr dadurch erwachsen wird, dafs Deutschland arm an billigen Wasserkräften ist. An dem Beispiel der Aluminium- und Chloratindustrie weist Verfasser auf die Verschiebung der Erzeugungsstätten für diese Producte in die Berglande hin. *Op.*

Neue Apparate [5]). 1. *Thermoelement.* — Auf Grund der Arbeiten von Holborn und Wien [6]) sind von W. C. Heräus aus

---

[1]) Chemikerzeit. **18**, 1563—1565, 1585—1588, 1615—1617, 1637—1639. — [2]) Zeitschr. Elektrochem. **1**, 11—12; Ref.: Chem. Centr. 65, I, 880. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. **16**, 44—56. — [4]) Zeitschr. Elektrochem. 1894, S. 95—96. — [5]) Chemikerzeit. **18**, 1997. — [6]) JB. f. 1892, S. 267.

Platin und reinem Platinrhodium Drähte hergestellt worden, die von der physikalisch-technischen Reichsanstalt geaicht werden. Die hieraus verfertigten, durch Porcellancapillaren geschützten Elemente zeigen Temperaturen bis zu 1400° an, die durch 50 Mikrovolt zeigende Mefsinstrumente gemessen werden können. Kaiser und Schmidt construiren jetzt Mefsinstrumente, an denen statt der Spannung direct die Temperaturgrade angezeigt werden. *B.*

W. Spilker. Anode zur Elektrolyse von Salzlösungen[1]. — Zur Beseitigung des Uebelstandes, dafs bei der Elektrolyse von Lösungen unter Anwendung von unlöslichen Anoden, wie z. B. von Kohle, nach längerem Betriebe stets eine Gaspolarisation auftritt und so selbst die härtesten Retortengraphitanoden nach kurzer Zeit zerstört werden, verwendet der Erfinder Anoden von Kohle und Blei. Stäbe beider Stoffe sind derart nahe an einander gerückt, dafs beide an der Elektrolyse theilnehmen. Diese Blei-Kohleanode erleidet während der Elektrolyse von Kochsalz folgende Veränderungen: Das Blei bedeckt sich im Anfang mit einem weifsen Belag von Bleichlorid, der aber allmählich in einen nicht sehr festen braunen Ueberzug von Bleisuperoxyd übergeht. In dem Mafse, wie die Bildung des Superoxydes fortschreitet, erhöht sich die Spannung, d. h. die Gaspolarisation nimmt ab und wird auf Kosten des allmählich zerstörten Bleies aufgehoben. In der combinirten Anode kann die Kohle auch durch Blei ersetzt werden. *Op.*

F. M. Lyte. Kohleelektrode mit Metallkern[2]. — Die Kohleelektrode, welche bei der feuerflüssigen Elektrolyse Verwendung finden soll, besteht aus einem ausgehöhlten Kohlenstift, welcher zum Theil mit einem leicht schmelzbaren Metall (Zinn, Blei oder geeigneter Legirung) angefüllt wird. In die Höhlung der Kohle wird, nachdem das leicht schmelzbare Metall flüssig gemacht ist, ein aus schwerer schmelzbarem Metall bestehender, mit der Stromleitung in Verbindung stehender Stift eingesetzt, so dafs er zum Theil in das flüssige Metall eintaucht und stets ein guter Contact gesichert ist. *Op.*

E. H. Liveing. Verbesserungen in der Construction von Kohleelektroden[3]. — Für die Elektrolyse von Chlorkalium oder Chlornatrium werden als Anode Stücke von Retortenkohle angewandt, die auf einem Sieb oder Rost von nicht leitendem Material

---

[1]) D. R.-P. Nr. 73221. — [2]) D. R.-P. Nr. 73364. — [3]) Engl. Pat. Nr. 3744; Chem. Soc. Ind. J. 13, 161.

ruhen und durch einen Kohlenstab mit dem positiven Pole verbunden werden. Der Kohlenstab, welcher der Abnutzung unterliegt, wird durch eine Feder oder Gewichte nachgeschoben. Der Anodenraum wird durch eine Kohlenplatte verschlossen. *Op.*

E. H. Liveing. Verbesserungen in der Herstellung von Kohleelektroden für elektrolytische Operationen [1]). — Die unzersetzten Kohlenwasserstoffe werden aus der Retortenkohle durch Erhitzung im Chlorstrome vor der Verwendung als Elektrode entfernt. *Op.*

C. Hoepfner. Ferrosiliciumanode [2]). — Die Anoden bestehen nur an ihrer wirksamen Oberfläche, nicht aber, wie nach Patent Nr. 68748 [3]), in ihrer ganzen Masse aus Ferrosilicium, wobei als Unterlage ein leitendes Material (Kohle oder Eisen) benutzt wird. Man kann eine solche Anode in der Weise herstellen, daſs man eine Kieselsäureschmelze bei einer dem Schmelzpunkt des Eisens naheliegenden Temperatur der Wirkung des elektrischen Stromes aussetzt, wobei ein Kohlenstab als Anode und ein Eisenstab als Kathode dient. Der Eisenstab erhält alsdann einen siliciumhaltigen Ueberzug, welcher den elektrischen Strom gut leitet. *Op.*

P. Schoop. Ueber die Circulationsvorrichtungen an elektrolytischen Apparaten [4]). — Verfasser beschreibt an der Hand vieler erläuternder Zeichnungen die Vorrichtungen, die bei verschiedenen elektrolytischen Verfahren die durch Zersetzung und Ueberführung hervorgerufene Entmischung verhindern und den Elektrolyten in steter Circulation erhalten sollen. *Op.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Elektrolyse von Flüssigkeiten [5]). — Die Elektrolyse ist dadurch gekennzeichnet, daſs die zu elektrolysirende Flüssigkeit zwischen den Elektroden zugeführt wird, und zwar so, daſs dieselbe sich in einer Ebene, welche mindestens so groſs ist wie die Elektrodenflächen, in zwei divergirende, nach der Anode bezw. Kathode gerichtete Ströme vertheilt, welche je auf der entgegengesetzten Seite der Elektroden getrennt abgeführt werden. Die Flüssigkeit kann durch ein Rohrsystem entweder so geleitet werden, daſs die Theilung in die zwei Ströme erst beim Austritt aus dem gemeinsamen Rohr in den Raum zwischen den Elektroden erfolgt, oder es wird gleich von vornherein durch zwei geschiedene Rohrsysteme für jede Elektrode die Flüssigkeit besonders zugeführt. *Op.*

---

[1]) Engl. Pat. Nr. 3743; Chem. Soc. Ind. J. 13, 161. — [2]) D. R.-P. Nr. 77881. — [3]) JB. f. 1893, S. 191. — [4]) Zeitschr. Elektrochem. 1894, S. 349—353. — [5]) D. R.-P. Nr. 73651.

C. Häufsermann und E. Fein. Vergleichungen des elektrischen Verhaltens einer gewöhnlichen und einer Pukall'schen Thonzelle [1]). — Es wurde das Verhalten einer Pukall'schen Zelle und einer gewöhnlichen Thonzelle bei der Elektrolyse einer 20 proc. Kochsalzlösung untersucht und die Stromstärken, Spannungen und Widerstände werden tabellarisch und graphisch angeordnet. Beim Vergleich der Zahlen ergiebt sich, dafs der Widerstand der Pukall'schen Zelle mit steigender Temperatur geringer wird, und dafs namentlich bei Anwendung von Retortenkohle dieselbe der gewöhnlichen Zelle weit überlegen ist. Auch die Haltbarkeit ist eine weit gröfsere. *B.*

E. T. Parker. Verbesserungen in Materialien für Diaphragmen für elektrolytische Processe und als Filtermaterial [2]). — Ein widerstandsfähiges Material wird aus Fluorcalcium, Fluoraluminium und Kryolith in ähnlicher Weise bereitet, wie Schlackenwolle. *Op.*

J. Hargreaves und T. Bird. Verbesserung in elektrolytischen Apparaten [3]). — Um die im Engl. Pat. Nr. 18871 von 1892 beschriebene Kathode, die gleichzeitig als Diaphragma dient, herzustellen, wird auf das Drahtnetz ein Gemisch von Kalk mit einer faserigen Substanz, z. B. Asbest, gebracht und dann getrocknet. Man taucht das Ganze darauf in eine Lösung von Wasserglas, wodurch der Kalk in Calciumsilicat verwandelt wird, der als Bindemittel dient. *Op.*

A. Coehn. Elektrolytische Darstellung von Sauerstoff und den Halogenen [4]). — Bei der elektrolytischen Darstellung von Sauerstoff und den Halogenen ist die an der Kathode geleistete Zersetzungsarbeit für den Endzweck ohne Werth. Man macht diese Arbeit nutzbar, indem man die mit Wasserstoff beladene Elektrode, z. B. die negative Platte eines Accumulators, zum Aufbau eines Elementes benutzt, das zur elektrolytischen Erzeugung von Sauerstoff etc. dient. Die hierbei gebrauchte, Wasserstoff occludirende Kathode wird wieder in eben beschriebener Weise benutzt u. s. w. *Op.*

A. Coehn. Zur technischen Elektrolyse [5]). — Die elektrolytische Metallausscheidung aus Erzen hat keinen dauernden Erfolg, weil man, um die Auflösung der Anode zu verhindern, in Säuren unlösliche Anoden, wie Blei oder Kohle, verwenden mufs.

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1894, S. 9—11. — [2]) Engl. Pat. Nr. 6605; Chem. Soc. Ind. J. 13, 256. — [3]) Engl. Pat. Nr. 5198; Chem. Soc. Ind. J. 13, 528. — [4]) D. R.-P. Nr. 75930. — [5]) Zeitschr. Elektrochem. 1, 2—3.

Diese verlangen aber eine Erhöhung der Badspannung, wodurch die Kosten für den elektrischen Strom durch das erhaltene Product nicht gedeckt werden. Um zur Herabsetzung der Kosten die an der Anode aufgewandte Stromarbeit zu verwerthen, verwendet Verfasser statt gewöhnlicher Bleiplatten Accumulatorenplatten, mit Hülfe deren sich Elemente von genügender Stärke zusammensetzen lassen, um selbst als Stromquelle für die Metallabscheidung zu dienen. Die neuen Anoden werden dann wieder durch diese Elemente so weit aufgeladen, um ihrerseits wieder Elemente zu bilden. Mit der Zeit werden die Ladungen der Platten immer schwächer und müssen dann durch eine besondere Stromquelle — Dynamo etc. — wieder aufgeladen werden. *Op.*

Georg Nahnsen. Das Ohm'sche Gesetz und elektrochemische Vorgänge in ihren Beziehungen zur Badspannung [1]). — Die Badspannung bei elektrochemischen Processen wird nach den verschiedenen Ursachen in ihre Componenten zerlegt. Die einfachen, an Versuchen erläuterten Vorgänge lassen sich nicht in Kürze wiedergeben. *Bs.*

F. Oettel. Einige Versuche über den Einfluſs von Stromdichte und Concentration auf den Verlauf elektrochemischer Reactionen [2]). — Kann sich die Stromwirkung in zwei verschiedenen Reactionen äuſsern, so geht die vor sich, bei welcher die gröſste Energiemenge frei wird. Diese Regel hat nur dann Geltung, wenn genügende Mengen des betreffenden Körpers die Elektroden umspülen. Diese Bedingung läſst sich durch geringe Stromdichte, groſse Concentration oder durch gute Bewegung des Elektrolyten erreichen. Am Beispiel der Elektrolyse von Oxalsäure und einer Lösung von gleichen Theilen von Ferro- und Ferrisulfat wird der Einfluſs der Stromdichte und der Concentration aus einander gesetzt. Im ersteren Falle wird durch Zunahme der anfangs geringen Stromdichte und Verdünnung der Lösung keine Oxalsäure mehr oxydirt, sondern es bildet sich nur Knallgas. Im zweiten Falle wurde durch eine geringe Stromdichte an der Anode eine Oxydationswirkung, durch eine solche an der Kathode eine Reductionswirkung erzielt, während bei gleich groſsen Stromdichten an Anode und Kathode weder Oxydation noch Reduction stattfand. *Op.*

Friedrich Vogel. Wissenschaftliche Aufgaben der Elektrochemie [3]). — Ohne Heranziehung irgend welchen experimentellen Materials werden mathematische Formeln entwickelt, die die Ab-

---

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 1, 198—203. — [2]) Daselbst, S. 90—91. — [3]) Daselbst, S. 89—90, 125—127, 155—157.

hängigkeit der zulässigen höchsten Stromdichte bei der elektrolytischen Kupferabscheidung von der Krystallisationsgeschwindigkeit des Kupfers und die Abhängigkeit der Stromausbeuten von der Reactionsgeschwindigkeit an der Kathode und Anode zu berechnen gestatten würden, wenn wir einige bisher unbekannte Gröfsen kennen würden. *Bdl.*

F. Mylius und O. Fromm. Ueber die Bildung schwimmender Metallblätter durch Elektrolyse. [Mittheilung aus der physikalisch-technischen Reichsanstalt [1]).] — Die Verfasser verfolgen die Beobachtung, dafs die elektrolytische Abscheidung gewisser Metalle unter Umständen in Gestalt dünner Blättchen stattfindet, die sich von der Kathode aus an der Oberfläche der Flüssigkeit ausbreiten. Die Resultate der Abhandlung werden wie folgt zusammengefafst: 1. Oxydirbare Metalle, wie Zink, Eisen, Kobalt, Cadmium, Kupfer, Silber, Antimon, haben die Fähigkeit, bei der elektrolytischen Abscheidung sich an der Oberfläche ihrer Salzlösungen zu schwimmenden, zusammenhängenden Blättchen auszubreiten. 2. Die Ausbreitung wird durch zwei Factoren bedingt, erstens durch das Vorhandensein einer mit Wasser nicht mischbaren Verunreinigung und zweitens durch die chemische Wirkung anwesenden Sauerstoffs. Für den letzteren können auch Schwefel und Halogene eintreten. 3. Für die Ausbreitung der Metalle an der Grenzfläche der beiden Medien ist die Dicke der öligen Schicht ohne wesentliche Bedeutung. 4. Die Richtung der Grenzfläche übt auf die Erscheinung keinen merklichen Einflufs aus; die Ausbreitung erfolgt daher auch, wenn das Medium in der Form von Tropfen vorliegt. 5. Stromleitende Oxyde und Sulfide besitzen die Fähigkeit, sich an der Grenzfläche auszubreiten, so z. B. die niedrigen Oxydationsstufen des Silbers und des Cadmiums, das Bleisuperoxyd, das Kupfersulfür. 6. Das Wachsthum der schwimmenden Blättchen wird durch die capillaren Anziehungen beeinflufst, welche die Theile der Flüssigkeit erfahren, aus der sich der Niederschlag absetzt. 7. An den schwimmenden Blättern beobachtet man während des Stromdurchganges häufig eine Spannung, welche bei der Stromunterbrechung aufhört und anscheinend von der Potentialdifferenz abhängig ist, wie die Oberflächenspannung des Quecksilbers bei der Polarisation. *Bs.*

Paul Schoop. Ueber die elektrochemische Bereitung von Zinkoxydkalilösung [2]). — Für den Zinkkupfersammler mufs der

[1]) Ann. Phys. 51, 593—621. — [2]) Zeitschr. Elektrotechn. u. Elektrochem. 1, 205—208, 247—249.

alkalische Elektrolyt möglichst reich an Zink und klar sein, um bei der Ladung eine gute Zinkabscheidung zu ermöglichen. Die directe, rein chemische Auflösung von Zink in Kali- oder Natronlauge erfolgt sehr langsam und giebt keine genügend hohe Concentration. Bei der elektrochemischen Auflösung erfolgt an der Kathode, wenn sich an ihr Wasserstoff entwickelt, eine schwerer zu beseitigende Trübung und Gelatinirung durch ausgeschiedenes Zinkhydroxyd. Um das zu vermeiden, mufs man die Kathode depolarisiren. Technisch thut man das am besten, indem man als Kathode Kupfer anwendet, das oberflächlich in Kupferoxydul verwandelt ist. Diese Oxydirung erfolgt in der Zelle selbst, mit 50proc. Kalilauge als Elektrolyt bei 50 bis 60° unter Verwendung des Kupfers als Anode und des Zinks als Kathode mit 2 Volt Spannung. Noch ehe die Oxydation des Kupferoxyduls zu Kupferoxyd — dessen Bildung zu vermeiden ist, weil es sich in Kalilauge etwas löst — erfolgt ist, unterbricht man und kehrt den Strom um. Die Auflösung des Zinks erfolgt mit 5 Amp. und mehr auf den Quadratcentimeter wirksamer Zinkfläche. Die Capacität der Kupferoxydulplatte mufs natürlich der Menge des aufzulösenden Zinks entsprechen. *Bdl.*

A. Voigt. Ueber einige elektrochemische Versuche[1]. — Verfasser unterwarf α-Nitronaphtalinsulfosäure in schwefelsaurer Lösung der Einwirkung des Stromes von sechs Bunsenelementen. Als Kathode diente eine Quecksilberschicht von 19,6 qcm Oberfläche, als Anode ein Platinblech. Nach zwölfstündiger Einwirkung hatten sich 2 Proc. Naphtylamin gebildet, daneben Hydrazonaphtalinsulfosäure; der gröfste Theil war unzersetzt geblieben. Ein Versuch, aus Anilin und Glycerin durch elektrolytische Oxydation zu Chinolin zu gelangen, ergab nur Zersetzungsproducte der Ausgangsmaterialien, z. B. Anilinschwarz, verlief im Uebrigen aber vollständig negativ. Ein besseres Resultat wurde bei der Herstellung von Rosanilin und ähnlichen Basen erzielt. Da die Ausbeuten sehr mit der Reactionstemperatur schwanken, so scheint es Verfasser vortheilhaft, die Temperatur von 50° nicht zu überschreiten. Bei der Elektrolyse einer Glycerinlösung von 1:4 mit einem Strom von 2 bis 3 Amp. bei 100 Volt Klemmenspannung erhitzte sich der Elektrolyt in 20 Minuten auf 75°. Als Reactionsproducte liefsen sich nachweisen: Acroleïn, Acrylsäure, Ameisensäure und Propionsäure. Es waren etwa 10 Proc. der angewandten Substanz zersetzt. Durch einen Zusatz von

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1894, S. 106—108.

Aceton wird die Leitfähigkeit vermindert und ebenso die Ausbeute. Ein Zusatz von Antimonchlorür befördert die Reaction. Es konnten nach ca. 10 Minuten an 30 Proc. eines Destillates erhalten werden, das Ameisensäure, Acrylsäure, Acroleïn, Oxyisobuttersäure, Propionsäure, Dichlorpropionsäurealdehyd enthielt. Als Destillationsrückstand ergab sich ein harziger, in Wasser unlöslicher, in Alkohol leicht löslicher Körper, der ammoniakalische Silberlösung reducirte. α-Nitronaphtalin ergab, unter denselben Bedingungen elektrolysirt, nach 15 Minuten Nitrosostyrol neben wenig Naphtylamin. p-Chloranilin wird von demselben Strom nicht angegriffen. Bringt man α-Nitronaphtalin und p-Chloranilin in Acetonlösung zwischen die Elektroden, so resultirt eine in Alkohol leicht lösliche, aus diesem durch Wasser in feinen, gelbbraunen Nadeln sich abscheidende Substanz, welche keine einfache Doppelverbindung dieser beiden Körper zu sein scheint. Eine Gasentwickelung findet hier an den Elektroden erst oberhalb 55° statt. *B.*

J. B. Weems. Elektrosynthesen durch directe Vereinigung der Anionen schwacher organischer Säuren [1]). — Bei der Elektrolyse schwacher organischer Säuren treten die Anionen derselben paarweise zusammen, was entweder der directen Wirkung des elektrischen Stromes zuzuschreiben ist, indem die Reaction nach dem Schema $2RH = R_2 + H_2$ verläuft, oder aber auf eine secundäre Reaction des anodisch entwickelten Sauerstoffs zurückzuführen ist, wobei man das Schema $2RH + O = R_2 + H_2O$ zu Grunde legen kann. Versuche, welche Verfasser mit Malonester, Methintricarbonsäureester und Acetylaceton ausführte, indem er dieselben der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd, Mononatriumcarbonat, Kaliumpermanganat oder von Chromsäure in Essigsäure gelöst, aussetzte, ergaben ganz andere Resultate, als die Elektrolyse, bei welcher entsprechend Aethantetracarbonsäureester, Aethanhexacarbonsäureester und Tetraacetyläthan entstanden. Es ist also die Bildung dieser Verbindungen lediglich der Stromwirkung zuzuschreiben. Auch beim Acetessigester fielen die Resultate der Oxydation negativ aus, bei der Elektrolyse ergab sich Diacetylbernsteinsäureester. Dem Aethanhexacarbonsäureester kommt nach Mulliken [2]) die Formel $(COOC_2H_5)_3C-C(COOC_2H_5)_3$ zu; er liefert bei der Verseifung Aethantetracarbonsäure. Methyl- und Aethylmalonsäureester ergaben in geringen Mengen Dimethyl- und Diäthyläthantetracarbonsäureester, die Hauptmenge der angewandten Substanz wurde wieder erhalten.

---

[1]) Amer. Chem. J. 16, 569—588. — [2]) JB. f. 1893, S. 193.

Benzyl- und Acetylmalonsäureester wurden durch Elektrolyse nicht verändert. Auch bei der Elektrolyse von Acetondicarbonsäure und Acetylbenzoylmethan wurde kein Zusammentritt der Anionen erreicht. Die Bildung von Bismethylphenylpyrazolon bei der Elektrolyse von Phenylmethylpyrazolon kann sowohl nur der Wirkung des Stromes als auch der oxydirenden Wirkung des anodischen Sauerstoffs zugeschrieben werden. Säureamide wie Acetamid, Benzamid, Succinimid und Phtalimid oder deren Natrium- oder Quecksilbersalze ergaben, der Elektrolyse unterworfen, keinen Zusammentritt der Anionen. *B.*

W. Borchers. Apparate für den Hörsaal und das Versuchslaboratorium [1]). — Verfasser beschreibt einen elektrischen Ofen zur Darstellung von Magnesium, Lithium und Beryllium aus geschmolzenen Haloidsalzen. In den als Kathode dienenden eisernen Tiegel ragt ein von einem Porcellanrohr umhüllter Kohlenstab als Anode. Der Tiegel ruht vermittelst eines Flansches auf dem aus Chamotteplatten gebildeten Deckel einer Perrotfeuerung. Weitere Einzelheiten über die Construction sind aus den Figuren des Originals zu ersehen. *Op.*

Henry Moissan. Neue Erscheinungen bei der Schmelzung und Verflüchtigung durch den elektrischen Ofen [2]). — Ueber den Inhalt dieser Mittheilung ist nach anderer Quelle schon JB. f. 1893, S. 202 berichtet worden. *Bdl.*

Alex. Classen. Quantitative Analyse durch Elektrolyse [3]). — Es wird gezeigt, wie wichtig es ist, dafs bei Angabe der Stromstärke, die für eine Elektroanalyse nöthig ist, diejenige Stromstärke angegeben wird, die sich herausstellt, wenn sowohl Mefsinstrument wie Elektroanalyse im Stromkreise sind. Es werden Schaltvorrichtungen angegeben und durch Zeichnungen erläutert, mittelst derer man die Stromstärke in mehreren Zellen mit einem einzigen Ampèremeter oder die Spannung an mehreren Zellen mit einem einzigen Voltmeter messen kann. Es werden die Stromdichten mitgetheilt, die für die quantitative Abscheidung von Metallen oder deren Trennungen nach den vom Verfasser angegebenen Methoden anzuwenden sind. Die zu bestimmenden Metalle sind Kupfer, Cadmium, Zink, Eisen, Nickel, Kobalt, Quecksilber, Silber, Zinn, Antimon, Blei und Mangan. Die beschriebenen Trennungen sind: Blei von Kupfer, Antimon von Arsen,

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 1, 361—362. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 11, 822—828. — [3]) Ber. 27, 2060—2081; Zeitschr. Elektrochem. 1, 229—234, 287—293.

Antimon von Zinn, Kupfer von Eisen, Kupfer von Nickel, Kupfer von Kobalt, Eisen von Aluminium, Eisen von Chrom, Eisen von Kobalt und Eisen von Nickel. *Bdl.*

H. Thomälen. Ueber die von Rüdorff empfohlenen Methoden der quantitativen Analyse durch Elektrolyse [1]). — Den von Rüdorff empfohlenen Meidinger-Elementen zieht Verfasser Accumulatoren vor, die wegen ihres geringen inneren Widerstandes stets die gleiche Spannung besitzen. Die Art, wie Rüdorff die Stromstärken angiebt, wird einer abfälligen Kritik unterzogen, da entweder nur die Zahl der verwandten Meidinger-Elemente angegeben oder die Stromstärke mit einem Galvanometer von derartig hohem Widerstande gemessen ist, dafs sie keinen Werth besitzt. Es werden dann Versuche mitgetheilt, in denen der Verfasser die von Rüdorff vorgeschlagenen Methoden und Stromstärken für die Analyse verschiedener Metalle einer Prüfung unterzieht. Wie Verfasser selbst hervorhebt, geben die Versuche kein sicheres Resultat, da die von Rüdorff angegebenen Stromangaben so ungenau sind, dafs sich über den Werth der Methoden nichts sagen läfst. *Op.*

E. F. Smith. Elektrochemische Notizen [2]). — Verfasser erwähnt einige Stellen in Classen: Lehrbuch der „Elektrolyse“, in denen Classen „seinem persönlichen Wissen widersprechende Behauptungen“ aufgestellt habe, einen Vorwurf, den Classen in einer darauf folgenden „Bemerkung zu obiger Notiz“ zurückweist. *Op.*

Fr. Rüdorff. Quantitative Analyse durch Elektrolyse [3]). — Die Versuche des Verfassers beziehen sich auf die quantitative Bestimmung des Quecksilbers neben anderen Metallen. Es ist hierbei zweckmäfsig, eine etwas gröfsere Säureconcentration zu wählen, da leicht Amalgambildung eintritt und das beigemengte Metall nur schwer und unvollständig wieder aufgelöst wird. Auch empfiehlt es sich, nicht mehr als 0,2 g Quecksilber zu nehmen, damit keine Ausscheidung des Metalles in Tröpfchen erfolgt, die beim Ausspülen fortgeführt werden. Bei der Bestimmung von Quecksilber neben Cadmium fügt man zur Lösung der Metalle 2 ccm Salpetersäure 1,2 und verdünnt auf 120 ccm. Bei Anwendung von zwei Meidinger-Elementen ist in acht Stunden alles Quecksilber ausgeschieden. Für die Trennung von Quecksilber von Zink fügt man zur säurefreien Lösung der Chloride oder

---

[1]) Chemikerzeit. **18**, 1121—1122, 1353—1355. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. 6, 43—44. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1894, S. 388—389.

Nitrate 1 ccm Salpetersäure oder 10 Tropfen Schwefelsäure, verdünnt auf 120 ccm und zerlegt mit höchstens drei Elementen. In acht Stunden ist die Ausscheidung beendet, der Niederschlag haftet sehr gut an der Schale. Zur Trennung des Quecksilbers von Eisen fügt man zur Lösung vier bis fünf Tropfen concentrirte Schwefelsäure, verdünnt wieder auf 120 ccm und zerlegt mit zwei bis drei Elementen. Man erhält Quecksilber neben Nickel durch Zusatz von sechs Tropfen concentrirter Schwefelsäure zur Lösung und Zerlegung über Nacht durch zwei bis drei Meidinger-Elemente. Zur Nickelbestimmung führt man nach Entfernung der übrigen Metalle, besonders Kupfer, das Nitrat in Sulfat über, setzt 25 bis 30 ccm Ammoniak zu und etwas Natriumsulfat; man erhält dann über Nacht durch sechs Elemente Nickel und Kobalt. Quecksilber und Mangan lassen sich aus derselben Lösung bestimmen, besser ist aber die Anwendung einer besonderen Lösung für jedes. Man elektrolysirt mit zwei Elementen und einer dichten Platinspirale als Anode, auf welcher sich $MnO_2 + H_2O$ niederschlägt. Oder man verwendet eine Platinschale als Anode, an welcher das Mangan fester haftet. *B.*

O. Piloty. Quantitative Analysen durch Elektrolyse [1]). — Die von Classen ausgearbeiteten Methoden der quantitativen Bestimmung von Metallen auf elektrolytischem Wege haben mannigfaltige Anfeindungen über sich ergehen lassen müssen; erst Nissenson und Rust und Freudenberg [2]) sind für dieselben eingetreten. Verfasser hat daher im Laboratorium von Classen die Methoden durchgearbeitet und Resultate erhalten, die sich in folgender Tabelle zusammenfassen lassen:

Bestimmung oder Trennung	Substanz	Resultat durch Elektrolyse	Auf andere Weise erhaltenes Resultat	Dauer der Analyse
Cu	Kupfersulfat	25,31—25,41	25,39	$1^1/_4$ bis $1^3/_4$ Stunden
Fe	Eisenoxydkalium-oxalat	11,30—11,39	11,39	ca. 2 Stunden
Ni	Nickelammonsulfat .	15,11—15,19	15,15	ca. 2 Stunden
Pb	Bleinitrat	72,26—72,39	72,24	3 bis 4 Stunden oder über Nacht
Hg	Quecksilberchlorid . .	73,75—74,61	73,85	—
Ag	Silbernitrat	63,32	63,53	über Nacht

[1]) Ber. 27, 280—282. — [2]) JB. f. 1893, S. 176.

Bestimmung oder Trennung	Substanz	Resultat durch Elektrolyse	Auf andere Weise erhaltenes Resultat	Dauer der Analyse
Cd	Cadmiumoxalat . . .	44,59—44,69	—	50 bis 60 Minuten
Zn	Zinkammoniumsulfat	16,5—16,86	16,59	—
Sn	Zinnammoniumchlorid	32,54—32,67	32,54	während der Nacht oder 4 bis 5 Stund.
Sb	Antimontrisulfid . . .	72,45—72,85	72,58	über Nacht oder ca. 3 Stunden
Sb	Antimontrioxyd . . .	83,61	83,54	—
Cu von Fe	Kupfersulfat neben Eisensalz	25,33	25,39	ca. $2^1/_2$ Stunden
Cu von Fe, Ni, Co	Kupfersulfat neben Eisen-, Nickel- und Kobaltsalz	25,63—25,77	25,39	ca. 3 Stunden
Fe von Cr	Eisenammonsulfat neben Chromalaun .	14,27	14,28	ca. 4 Stunden
Fe von Al	Eisenammonsulfat neben Alaun . . .	14,53	14,28	ca. 4 Stunden
Ni von Cr	Nickelammonsulfat neben Chromalaun .	15,44	15,15	ca. 4 Stunden
Pb von Cu	Bleinitrat neben Kupfersulfat . . .	72,42—72,7	72,24	ca. 5 Stunden
Sb von Sn	Antimontrisulfid neben Zinnsalz . .	72,6—72,83	—	über Nacht
Sb von As	Antimontrisulfid neben arsensaurem Natrium	72,69—72,86	—	über Nacht

B.

E. F. Smith. Elektrolytische Trennungen [1]). — Verfasser bemerkt, dafs in der Arbeit Freudenberg's [2]): „Ueber die Bedeutung der elektromotorischen Kraft zu Metalltrennungen" einige Thatsachen als neu mitgetheilt sind, die im Wesentlichen eine Bestätigung der vom Verfasser und seinen Schülern veröffentlichten Beobachtungen sind. *Op.*

Robert Behrend. Berichtigung [3]). — Der Verfasser stellt ein Versehen richtig, das ihm in seiner Abhandlung über elektrometrische Analyse (JB. f. 1893, S. 173) untergelaufen war. Es hatte sich ein Fehler in die Bestimmungen eingeschlichen, durch den alle Potentialdifferenzen in einem Theil der Versuche im

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 6, 40—42. — [2]) JB. f. 1893, S. 176. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. 15, 498.

Verhältnifs 1,092:1 zu niedrig gefunden worden waren. Dadurch verschwindet die Diskrepanz zwischen Messungen des Verfassers und solchen von Goodwin. *Bs.*

Chemisches Gleichgewicht.

W. Ostwald. Das Chemometer. [Vortrag, gehalten in der vereinigten Sitzung der Abtheilungen für Physik und Chemie auf der Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte zu Nürnberg am 13. September 1893[1]).] — Unter „Chemometer" versteht der Vortragende ein Instrument, durch dessen Anwendung auf zwei Stoffe oder Stoffcomplexe wir erfahren würden, ob zwischen ihnen chemisches Gleichgewicht besteht oder eine Reaction eintreten wird, wenn man sie in Berührung bringt. Das „Chemometer" tritt also in Analogie zum Thermometer, Manometer, Elektrometer, die zu entscheiden gestatten, ob zwei Gebiete bei ihrer Berührung im thermischen, mechanischen oder elektrischen Gleichgewicht sein werden. Es wird nun gezeigt, dafs als Chemometer in sehr vielen Fällen das Elektrometer dienen kann, denn einerseits ist die chemische Energieänderung der elektrischen gleich, andererseits sind die beiderseitigen Capacitätsfactoren, die Stoffmengen und die Elektricitätsmengen, nach dem Faraday'schen Gesetze einander proportional, folglich müssen auch die Intensitätsfactoren, das chemische Potential und die elektromotorische Kraft, einander proportional sein. *Bs.*

W. Nernst. Dielektricitätsconstante und chemisches Gleichgewicht[2]). — Je gröfser die Dielektricitätsconstante eines Mediums ist, um so gröfser mufs unter sonst gleichen Umständen die elektrolytische Dissociation der in ihm gelösten Stoffe sein. Diesen den Hauptinhalt seiner vorliegenden Arbeit bildenden Satz beweist Nernst erstens auf thermodynamischem Wege, indem er einen binären Elektrolyten betrachtet, der sich zwischen zwei Lösungsmitteln vertheilt. Alsdann mufs die äufsere Arbeit, die geleistet wird, wenn eine kleine Quantität elektrisch neutraler Moleküle vom ersten Lösungsmittel in das zweite hineintransportirt wird, gerade compensirt werden durch den Transport der äquivalenten Menge freier Ionen aus dem zweiten in das erste Lösungsmittel — vorausgesetzt, dafs beide Vorgänge reversibel geleitet werden. Die ziemlich complicirte, aber vom Verfasser

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 15, 399—408. — [2]) Daselbst 13, 531—536.

genau aufgestellte Gleichung, welche diese Bedingung zum Ausdruck bringt, läfst das obige qualitative Resultat erkennen. Zweitens wird das gleiche Ergebnifs durch die folgende Ueberlegung sehr plausibel gemacht: Die gegenseitige Anziehung der positiv und negativ geladenen Ionen wirkt auf eine Vereinigung derselben zum elektrisch neutralen Molekül, d. h. auf eine Verminderung der ursprünglich vorhandenen Dissociation hin. Diese elektrostatischen Anziehungen werden aber durch Vergröfserung der Dielektricitätsconstante des Lösungsmittels geschwächt, sind nämlich umgekehrt proportional der letzteren. Je gröfser also die Dielektricitätsconstante, um so kleiner ist also jenes Vereinigungsbestreben, um so gröfser dagegen die Dissociation. Folgende Tabelle enthält eine experimentelle Bestätigung dieser Beziehung zwischen Dielektricitätsconstante und Dissociationsgrad:

Medium	Dielektr.-Const.	Elektrolytische Dissociation
Gasraum . .	1,0	Nicht nachweisbar bei gewöhnlicher Temperatur
Benzol . . .	2,3	Aeufserst geringes Leitungsvermögen gelöster Elektrolyte
Aether . . .	4,1	Merkliches Leitungsvermögen gelöster Elektrolyte
Alkohol . .	25	Starke Dissociation
Wasser. . .	80	Sehr starke Dissociation

Sf.

W. C. Dampier Whetham. Ueber die Geschwindigkeit der Ionen und das relative Ionisationsvermögen der Lösungsmittel [1]. — Der Verfasser glaubt aus nichts weniger als einwandsfreien Versuchen einen Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit, Dielektricitätsconstante und ionisirender Kraft eines Lösungsmittels gefunden zu haben. Ein Eingehen auf die Versuche, bei denen etwas ganz anderes gemessen wird, als beabsichtigt und angenommen ist, glaubt sich Ref. ersparen zu dürfen. *Bs.*

J. E. Trevor und F. L. Kortright. Das chemische Gleichgewicht in seiner Abhängigkeit von der Temperatur [2]. — Ist K die Gleichgewichtsconstante, T die absolute Temperatur, R die Gasconstante, Q_T die Reactionswärme, so pflegt man bei der Integration der van 't Hoff'schen Gleichung der Isochore:

$$\frac{\partial \ln K}{\partial T} = \frac{Q_T}{R T^2}$$

[1]) Phil. Mag. 38, 392—396. — [2]) Amer. Chem. J. 16, 611—624.

bekanntlich von der Abhängigkeit der Reactionswärme von der Temperatur abzusehen. Für viele Fälle ist dieses Verfahren zu ungenau, der Verfasser führt die Integration ohne diese Vernachlässigung durch, indem er:

$$Q_T = Q_0 + (c_{II} - c_I)(T - T_0)$$

setzt, wo Q_0 die Reactionswärme bei einer willkürlich festzusetzenden Normaltemperatur T_0, c_I und c_{II} die Molekularwärmen des zu betrachtenden Systems vor und nach der zu untersuchenden Umsetzung bedeuten. Dann ergiebt sich:

$$\int_{K_1}^{K_2} \partial ln K = \frac{Q_0 - T_0}{R}(c_{II} - c_I)\int_{T_1}^{T_2}\frac{\partial T}{T^2} + \frac{(c_{II} - c_I)}{R}\int_{T_1}^{T_2}\frac{\partial T}{T},$$

oder wenn man integrirt und erstens nach Q_0, zweitens nach $c_{II} - c_I$ auflöst:

$$Q_0 = \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1}\left(R ln \frac{K_2}{K_1} - (c_{II} - c_I) ln \frac{T_2}{T_1}\right) + T_0 (c_{II} - c_I)$$

$$c_{II} - c_I = \frac{T_1 T_2 R ln \frac{K_2}{K_1} - Q_0 (T_2 - T_1)}{T_1 T_2 ln \frac{T_2}{T_1} - T_0 (T_2 - T_1)}.$$

Im Anschlufs hieran rechnen die Verfasser die von Le Chatelier über die Dissociation der Kohlensäure gemachten Beobachtungen um. *Sf.*

M. Carey Lea. Ueber endothermische Reactionen, verursacht durch mechanische Kraft. II. Abhandlung: Umwandlungen von Energie durch gleitenden Druck [1]). — Ostwald giebt in seinem Lehrbuche an, dafs über die directe Umwandlung von mechanischer in chemische Energie nichts bekannt sei und Horstmann erklärt es rundweg für unmöglich, dafs durch einen mechanischen Eingriff selbst chemische Veränderungen zu Stande kommen. Die Fälle bleiben natürlich hier aufser Betracht, in denen ein mechanischer Anstofs exothermisch verlaufende Processe (z. B. Explosionen) auslöst, da hier von einer äquivalenten Umwandlung der mechanischen in chemische Energie nicht die Rede ist. Carey Lea ist nun bereits früher [2]) der Nachweis gelungen, dafs in gewissen Fällen Verbindungen, die sich exothermisch bilden, durch äufseren Druck zersetzt werden können. Die zur Zersetzung nöthige Energie-

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 6, 2—10; Phil. Mag. [5] 37, 31—38. — [2]) JB. 1893, S. 209.

zufuhr wird also durch mechanischen Arbeitsaufwand geleistet. (Temperaturerhöhung? D. Ref.) In der vorliegenden Arbeit zeigt er, dafs der gleitende Druck zwischen Pistill und Reibschale noch weit geeigneter ist als einfache statische Compression. Besonders Goldsalze (Natriumgoldchlorid) werden bei mäfsigem Zerreiben leicht unter Abscheidung von metallischem Gold zersetzt, das sich als purpurfarbenes Pulver abscheidet. Eine ganze Reihe von Salzen des Silbers, Quecksilbers und Platins zeigen dasselbe Verhalten. Den Einwand, dafs intermediäre Umwandlung in Wärme vorliegen könnte, sucht Carey Lea durch die Thatsache zu widerlegen, dafs Quecksilberchlorid im Mörser zu Calomel reducirt wird, in der Hitze jedoch ganz unzersetzt sublimirt. Dasselbe gilt für die drei Silberhalogenverbindungen und für das Calomel, die unter Metallabscheidung zerfallen. Eine andere Methode, die Umwandlung von gleitendem Druck in chemische Energie nachzuweisen, besteht darin, dafs Papier mit der betreffenden Substanz in wässeriger Lösung überzogen wird. Nach dem Trocknen wird mit einem Glasstabe auf dem Papier ein Strich gezogen, der sich gleich oder bei Anwendung geeigneter Entwickelungsflüssigkeiten gegen die benachbarten Theile abhebt, weil durch den Druck eben eine Reduction eingeleitet war. Mit Goldchlorid getränktes Papier zeigt purpurrothe Druckstellen, mit Silbercarbonat getränktes Papier braune. Die Striche auf Papier mit Ferricyankalium wurden beim Eintauchen in Eisenammoniakalaunlösung tiefblau u. s. w. Der Beweis, dafs endothermische Vorgänge durch mechanischen Arbeitsaufwand hervorgerufen und in Folge directer Umsetzung der mechanischen Energie in chemische unterhalten werden können, soll also durch die mitgetheilten Versuche geliefert sein. *R.*

M. Carey Lea. Umwandlungen von mechanischer in chemische Energie. III. Abhandlung: Die Einwirkung andauernden gleitenden Druckes[1]). — Die in den beiden vorhergehenden Abhandlungen[2]) bereits experimentell begründete Thatsache der directen und äquivalenten Umwandlung von mechanischer Energie in chemische wird in dem dritten Theile noch weiter durch Versuche bewiesen. Besonders wird auch durch quantitative Bestimmung der zersetzten Menge aus den bekannten thermochemischen Daten in mehreren Fällen die beim Reiben geleistete mechanische Arbeit zahlenmäfsig berechnet. Schon im zweiten Theile war für einen Fall (Zersetzung von Natriumgoldchlorid) die durch halbstündiges Reiben

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. **6**, 349—354; Sill. Am. J. **47**, 377; Phil. Mag. [5] **37**, 470—475. — [2]) JB. f. 1893, S. 209 u. vorstehendes Referat.

geleistete Arbeit zu 518 Gramm-Meter bestimmt worden. Beim Zerreiben von 0,5 g Quecksilberchlorid wurden ferner in 20 Minuten 0,0329 g Quecksilberoxydul reducirt, was der Leistung von 322 Gramm-Meter entspricht. Die Arbeitsmengen sind also recht erheblich. Zum Schlufs führt Carey Lea noch zwei Fälle an (Goldoxyd und Kaliumpermanganat), wo exothermisch verlaufende Reactionen durch das Zerreiben befördert werden, die von selbst nicht verlaufen. Das Goldoxyd wird zu Gold, das Kaliumpermanganat zu Mangansuperoxyd reducirt, beides unter Freiwerden von Wärme. Hier kommt natürlich nur die beim Reiben erfolgende Erschütterung, nicht aber die gleichzeitig geleistete Arbeit in Betracht. *R.*

W. Spring. Eine Prioritätseinwendung gegen M. Carey Lea[1]. — Gegenüber der Aeufserung von Carey Lea[2], dafs die Umwandlung von mechanischer in chemische Energie bisher noch unbekannt gewesen sei, wendet Spring ein, dafs er bereits im Jahre 1883[3] ausdrücklich darauf hingewiesen habe, dafs chemische Reactionen durch die Ausübung eines Druckes auf die ursprünglichen Systeme eingeleitet werden können. Auch die besonders günstige Wirkung des gleitenden Druckes gegenüber dem einfachen hat Spring schon früher hervorgehoben. Schliefslich erwähnt Spring noch, dafs er die in Frage kommenden Erscheinungen auf eine Diffusion der festen Substanzen zurückgeführt und auch nachgewiesen habe, dafs das chemische Gleichgewicht sich hier wie sonst geltend macht. *R.*

M. Carey Lea. Ueber den Prioritätsanspruch von Prof. Spring[4]. — Carey Lea erwidert auf die Prioritätsreclamation von Spring[5], dafs die Thatsache einer Einleitung chemischer Reactionen durch äufseren Druck nicht erst durch Spring festgestellt, sondern wohl schon so lange bekannt ist, als Explosivstoffe durch Schlag oder Reibung entzündet werden. Eine wesentliche Differenz zwischen den Resultaten von Carey Lea und Spring besteht ferner darin, dafs Spring nicht zwischen endothermischen und exothermischen Vorgängen unterscheidet. Zur Durchführung endothermischer Reactionen mufs die zugeführte Energie nicht lediglich beim Beginne der Reaction, sondern während der ganzen Reactionsdauer wirken und für den Fall, dafs eine derartige Reaction durch mechanische Kraft bewerkstelligt wird, mufs eine beständige Um-

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 6, 176. — [2]) Dieser JB., S. 265; Zeitschr. anorg. Chem. 6, 2. — [3]) JB. f. 1883, S. 28 ff. — [4]) Zeitschr. anorg. Chem. 7, 50—51. — [5]) Siehe vorstehendes Referat.

wandlung mechanischer in chemische Energie stattfinden. Derartige Versuche sind bis auf Carey Lea noch nicht ausgeführt worden, sondern sogar für unausführbar gehalten. *R.*

W. Spring. Erwiderung auf die Bemerkung von M. Carey Lea[1]). — Spring erklärt, dafs seine Prioritätsansprüche sich nicht speciell auf die eine oder die andere Thatsache des in Frage kommenden Themas gründen, wohl aber auf das Thema selbst. [illegible]

Arthur A. Noyes und Arthur A. Clement. Löslichkeit des sauren Kaliumtartrats bei Gegenwart anderer Salze[2]). — Die Verfasser bestimmten die Löslichkeitsbeeinflussung des sauren Kaliumtartrats durch Zusatz von Fremdkörpern, indem sie zunächst die verschiedensten Kaliumsalze als Fremdkörper wählten. Dabei zeigte sich, dafs die drei Kaliumhaloide die Löslichkeit des Tartrats gleich stark herabdrücken, also wohl auch gleich stark dissociirt sind, dafs Kaliumnitrat weniger stark, Kaliumchlorat noch weniger erniedrigend auf die Löslichkeit einwirkt. Kaliumsulfat übt eine äufserst schwach erniedrigende, Kaliumacetat eine stark erhöhende Wirkung aus. Letzteres entspricht dem Umstande, dafs die negativen Ionen des dissociirten Kaliumacetats mit den freien Wasserstoffionen des Tartrats undissociirte Essigsäure bilden. In ähnlicher Weise erklärt sich die schwache Erhöhung der Löslichkeit des Tartrats, welche durch Zusatz von Schwefelsäure oder Salzsäure erfolgt. *Sf.*

Theodor Paul. Untersuchungen über fractionirte Fällung[3]). — Befindet sich das Natriumsalz einer schwer löslichen organischen Säure in Lösung und fügt man Wasserstoffionen z. B. in der Form von Salzsäure hinzu, so wird dem Massenwirkungsgesetz zufolge ein Theil der Säure in den undissociirten Zustand übergehen und wegen der geringen Löslichkeit der Säure ausfallen. Der Verfasser hat zunächst die Löslichkeit einer grofsen Zahl von organischen Säuren in reinem Wasser bestimmt und mit Hülfe der bekannten Affinitätsconstanten derselben die Menge der dissociirten und nicht dissociirten Antheile berechnet. Bei Ausführung der Löslichkeitsbestimmungen stellte es sich heraus, dafs bei vielen dieser Lösungen eine einmal vorhandene Uebersättigung sich nur äufserst schwer wieder aufheben läfst. Die theoretische Behandlung der Fällungserscheinungen gestaltet sich verschieden, je nachdem eine oder mehrere organische Säuren in Lösung sind; in letzterem Falle sind noch die beiden Unterabtheilungen mög-

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. **6**, 50, 51. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. **13**, 412—416. — [3]) Daselbst **14**, 105—123.

lich, dafs nur eine einzige Säure aus dem gelösten Gemisch ausfällt oder mehrere. Paul berechnet die Quantität der auskrystallisirenden Säure in diesen Fällen, und zwar bei dem letzten derselben unter Zuhülfenahme des Nernst'schen Vertheilungssatzes. Die Berechnungen werden durch zahlreiche, mit der Theorie gut übereinstimmende Versuche controlirt, die sich auf o-Jodbenzoësäure, Zimmtsäure, o- und p-Toluylsäure, m-Brombenzoësäure und Anissäure erstrecken. *Sf.*

Robert Behrend. Ueber die Löslichkeit von Doppelverbindungen. III [Forts. von JB. f. 1892, S. 213][1]. — Die Arbeit bildet eine Prüfung des Massenwirkungsgesetzes in seiner Anwendung auf Dissociationsvorgänge. Setzt man zu Anthracenpikrat Alkohol hinzu, so wirkt letzterer bekanntlich derart dissociirend, dafs die Pikrinsäure gelöst wird, während Anthracen zurückbleibt. Die Lösung enthält indessen, wie Behrend beiläufig feststellt, auch zum Theil unzersetztes Pikrat. Zur Bestimmung der Löslichkeit werden die fein gepulverten Substanzen mit 99,5 proc. Alkohol bei 25° acht Tage hindurch im Thermostaten geschüttelt. Alsdann werden von jeder Lösung zwei Proben entnommen und analysirt. Verfasser hat 12 verschiedene Lösungen in dieser Weise untersucht, und zwar 5 mit Anthracen, 4 mit dem Pikrat, 1 mit Pikrinsäure als Bodenkörper, während die beiden letzten 2 Conglomerate von Bodenkörpern enthielten, nämlich einmal Anthracen + Pikrat, zweitens Pikrinsäure + Pikrat. Das Massenwirkungsgesetz fand sich in allen diesen Fällen bestätigt, indem die Gleichgewichtsconstante nur unbedeutend um den Mittelwerth 5,1 schwankte. Zum Schlufs wird ein Versuch, welcher für die Frage nach der Farbe der Ionen nicht ohne Interesse ist, kurz angeführt. *Sf.*

Richard Löwenherz. Ueber gesättigte Lösungen von Magnesiumchlorid und Kaliumsulfat oder von Magnesiumsulfat und Kaliumchlorid[2]. — Die Abhandlung enthält eine vom Standpunkte der Phasenregel ausgehende systematische Untersuchung des aus den fünf Bestandtheilen $MgCl_2$, $MgSO_4$, K_2Cl_2, K_2SO_4, H_2O bestehenden Systems, die gemäfs der Reactionsgleichung $K_2Cl_2 + MgSO_4 = K_2SO_4 + MgCl_2$ mit einander verbunden sind, also nur vier unabhängige Bestandtheile im Sinne der Phasenregel repräsentiren. Sieht man von den äufseren Variabeln ab, so genügen zur Darstellung der thermodynamischen Verhältnisse drei Concentrationen, folglich lassen sich Modelle zur Veranschaulichung herbeiziehen. Verfasser wendet nun zu seinen räumlichen Dar-

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 15, 182—195. — [2]) Daselbst 13, 459—491.

stellungen nicht etwa ein dreiaxiges Coordinatensystem an, sondern ein vieraxiges, das durch vier in einem Punkte zusammenlaufende Octaëderflächen und deren Schnittkanten gebildet wird; auf letzteren trägt er die Concentrationen der wässerigen Lösungen in Bezug auf jedes der vier Salze auf und beweist, dafs seine Darstellungsmethode mit der obigen Bedingungsgleichung, welcher die Coordinaten unterliegen müssen, verträglich ist. Unter steter Anwendung dieser graphischen Veranschaulichungen werden die Existenzgebiete der in diesem Systeme möglichen Doppelsalze Schönit [$MgK_2(SO_4)_2\,6\,H_2O$] und Carnallit ($MgKCl_3\,6\,H_2O$), sowie der Hydrate $MgSO_4\,7\,H_2O$ und $MgSO_4\,6\,H_2O$ discutirt und mit Hülfe von Löslichkeitsbestimmungen festgelegt, welche in einer ähnlichen Form, wie Meyerhoffer (JB. f. 1890, S. 233) sie beschrieben hat, ausgeführt wurden. Mit Hülfe dieser graphischen Darstellungen ist es nun möglich, vorauszusagen, welches Salz bei einem bekannten, aber willkürlich gewählten Gehalte der Lösung an K, Mg, Cl und SO_4 zuerst auskrystallisirt. Der Verfasser führt folgende Krystallisationsversuche aus, die durchweg im Einklang stehen mit den aus den graphischen Darstellungen sich ergebenden Resultaten:

Salze, gelöst in 1000 Mol. Wasser:	Erstes Krystallisationsproduct:
53 Mol. $MgSO_4$ + 3 Mol. K_2Cl_2	$MgSO_4\,7\,H_2O$
38 „ „ 12 „ „	$MgK_2(SO_4)_2\,6\,H_2O$
29 „ „ 25 „ „	K_2SO_4
20 „ K_2SO_4 + 25 „ Mg_2Cl_2	K_2SO_4
20 „ „ 31 „ „	$MgK_2(SO_4)_2\,6\,H_2O$
15 „ „ 55 „ „	$MgK_2(SO_4)_2\,6\,H_2O$

Dilatometrisch bestimmte Löwenherz den Umwandlungspunkt des Magnesiaheptahydrats in Hexahydrat, derselbe liegt bei 29,6° C. Unterhalb mufs das Heptahydrat eine kleinere, oberhalb dagegen eine gröfsere Dampfspannung besitzen, als die an Magnesiumsulfat, Schönit und Chlorkalium gesättigte Lösung. Es gelang durch Messungen mittelst des Frowein'schen Differentialtensimeters, diese Thatsache, die sich theoretisch voraussagen liefs, zu bestätigen. *Sf.*

H. W. Bakhuis Roozeboom. Graphische Darstellung der heterogenen Systeme aus ein bis vier Stoffen, mit Einschlufs der chemischen Umsetzung[1]). — Für Systeme, die aus *einem einzigen Stoffe* bestehen, genügt eine Ebene zur graphischen Darstellung der Gleichgewichte mehrerer Phasen; der Verfasser bevorzugt die Drucktemperatur der (p, t)-Ebene; die Schnittpunkte je zweier der

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 15, 145—158.

Druckcurven ergeben die Tripelpunkte. Bei Systemen aus *zwei Stoffen* kann man die Richtung senkrecht zur (p, t)-Ebene dem Concentrationsverhältnifs der beiden Stoffe entsprechen lassen, derart, dafs diejenige (p, t)-Ebene, welche dem Gehalte 0 Proc. in Bezug auf die eine (resp. 100 Proc. in Bezug auf die andere) Componente entspricht, durch den Nullpunkt des dreiaxigen Coordinatensystems geht und die den Concentrationen 1, 2, 3 Proc. u. s. w. (resp. 99, 98, 97 Proc. bezogen auf die zweite Componente) entsprechenden (p, t)-Ebenen eine äquidistante, ihr parallele Schaar von Ebenen bilden, deren letzte die (p, t)-Ebene für den Gehalt 100 Proc. in Bezug auf die erste (resp. 0 Proc. in Bezug auf die zweite) Componente ist. Bei Systemen aus *drei Stoffen* bilden die drei Concentrationen a, b, c zwei unabhängige Variabele, da es nur auf ihr Verhältnifs ankommt, um eine der äufseren Variabeln (p oder t) mit zu berücksichtigen, ist also eine räumliche Darstellung nothwendig; verzichtet man hierauf, so genügt eine Ebene. Statt zwei Concentrationsverhältnisse willkürlich zu bevorzugen, hatte bereits Gibbs alle drei gleichmäfsig dargestellt, indem er sie als homogene Dreieckscoordinaten in der Ebene interpretirte, Verfasser modificirt die Darstellungsweise von Gibbs ein wenig, indem er nicht, wie jener, ein gleichseitiges, sondern ein gleichschenklig rechtwinkliges Fundamentaldreieck empfiehlt. Bei Systemen aus *vier Stoffen* mufs man auf die Darstellung der äufseren Variabeln verzichten, da die Concentrationen bereits drei unabhängige Veränderliche bilden. Eine in Bezug auf alle vier Stoffe symmetrische räumliche Darstellung erhält man, wenn die aus ihnen gebildeten Phasen durch Punkte innerhalb eines Tetraëders dargestellt werden. Bei Systemen aus *fünf oder mehr Stoffen* mufs man auf graphische Darstellungen verzichten. Bei Systemen mit chemischen Umsetzungen ist die Zahl der als unabhängige Variabele zu betrachtenden Stoffe entsprechend der Art der vor sich gehenden Reaction zu wählen. Handelt es sich z. B. um das Gleichgewicht $KJ + Cl = KCl + J$, so liegen vier Bestandtheile, aber nur drei als *unabhängige* Veränderliche zu berücksichtigende Stoffe vor, indem die Menge des vierten durch eben jene Reactionsgleichung aus den drei anderen sich ergiebt. Handelt es sich um Systeme mit scheinbar fünf Componenten, so unterscheidet Verfasser die drei Fälle, dafs entweder alle fünf Körper sich an der Umsetzung betheiligen, oder zwischen vier Körpern eine doppelte Umsetzung stattfindet, während der fünfte durch die Reaction nicht beeinflufst wird, oder endlich, dafs die vier ersten Stoffe durch einfache Substitution aus einander hervor-

gehen. Die graphische Darstellung wird für diese Fälle im Einzelnen besprochen und bezüglich des zweiten auf die Arbeit von Löwenherz (vgl. das vor. Ref.) verwiesen. *Sf.*

H. W. Bakhuis Roozeboom u. F. A. H. Schreinemakers. Gleichgewichte zwischen flüssigen und festen Phasen im System: Wasser, Chlorwasserstoff, Eisenchlorid[1]). — Die Verfasser untersuchten systematisch vom Standpunkte der Phasenlehre aus im Intervall von — 30 bis + 60° die Gleichgewichte mit einer oder mehreren festen Phasen, die im System Wasser, Chlorwasserstoff, Eisenchlorid möglich sind. Dabei gelang es, zwei neue ternäre Phasen, nämlich die Verbindungen $Fe_2Cl_6\,HCl\,8\,H_2O$ und $Fe_2Cl_6\,2\,HCl\,12\,H_2O$, aufzufinden. Die untersuchten Gleichgewichte lassen sich folgendermafsen gruppiren: 1. Lösungen im Gleichgewicht mit binären festen Phasen; 2. Lösungen im Gleichgewicht mit zwei binären Phasen oder einer binären und einer Componente; 3. Lösungen im Gleichgewicht mit ternären, festen Phasen; 4. Lösungen im Gleichgewicht mit einer ternären und einer anderen festen Phase; 5. Lösungen im Gleichgewicht mit drei festen Phasen. Mit Hülfe von äufserst zahlreichen graphischen Darstellungen, auf die hier nur hingewiesen werden kann, discutiren die Verfasser die verschiedenen speciellen Fälle von Gleichgewichten, die sich in diesen Abtheilungen noch ergeben können, insbesondere mehrfache Punkte, extreme Werthe der Löslichkeitscurven und dergl. Auch die Abhängigkeit der Gleichgewichte dieses Systems vom Druck wird besprochen. *Sf.*

J. Verschaffelt. Die Lösungstension als Hülfsmittel für die Bestimmung von Umwandlungstemperaturen[2]). — Während bisher zur Ermittelung von Umwandlungstemperaturen nach der Löslichkeitsmethode ein einziges Lösungsmittel verwandt zu werden pflegte, benutzt Verschaffelt zwei begrenzt mischbare Lösungsmittel, nämlich Wasser und Amylalkohol, um die Umwandlungstemperatur des Glaubersalzes zu ermitteln. Die Beobachtung dieser Temperatur ist alsdann auf zweierlei Weise möglich: 1. Indem man solche Lösung von Natriumsulfat in einem Gemische von Amylalkohol und Wasser herstellt, die bei höherer Temperatur eine einzige homogene Phase bildet, während der Abkühlung aber bei einer gewissen zu beobachtenden Temperatur sich trübt und in zwei flüssige Phasen zerfällt; 2. indem man zu wasserfreiem Amylalkohol Glaubersalz (Dekahydrat) im Ueberschufs hinzugiebt; derselbe führt alsdann durch Entziehung eines

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **15**, 588—637. — [2]) Daselbst, S. 437—456.

Theiles des Krystallwassers theilweise Verwitterung herbei und sättigt sich mit Wasser. In beiden Fällen mufs sich der Umwandlungspunkt durch einen Knick in der Löslichkeitscurve bemerkbar machen. Bei Fall 2 kann man statt in der angegebenen Weise auch so verfahren, dafs man Anhydrid zu solchem Amylalkohol, der mit Wasser gesättigt ist, zugiebt. Der Verfasser ermittelte den Umwandlungspunkt aus der „Lösungstensionscurve" (Fall 1) zu 33,74° C., aus der „Dissociationstensionscurve" (Fall 2) zu 32,75° C. Erstere hat für Dekahydrat die Gleichung $c = 16,01 - 0,30\,t$, für Anhydrid $c = 4,88 + 0,04\,t$, letztere für Dekahydrat wiederum $c = 16,01 - 0,30\,t$, für Anhydrid $c = 1,60 + 0,14\,t$. Aufserdem hat der Verfasser nach derselben Beobachtungsmethode wie im Fall 1 die Löslichkeit reinen Wassers in Amylalkohol bestimmt. Die erhaltenen Zahlen werden nun dazu verwerthet, um die Molekulargröfse des im Amylalkohol gelösten Wassers zu berechnen, und zwar geschieht das nach zwei ganz verschiedenen Methoden. Nämlich erstens unter Anwendung der bekannten van 't Hoff'schen Gleichung:

$$\frac{d\ln C}{dT} = \frac{iq}{2\,T^2},$$

indem C als Concentration des Wassers im Amylalkohol, i als die zu berechnende Molekulargröfse des im Amylalkohol gelösten Wassers, iq als die Wärmetönung gedeutet wird, die mit dem Uebergange eines Mols Wasser aus der alkoholischen Lösung in die Sulfatlösung mit der Tension c verbunden ist, während T die absolute Temperatur bedeutet. Unter Benutzung der Angaben von Cohen über die Sättigungswärme des Natriumsulfats findet der Verfasser hieraus $i = 3,32$. Das Wasser, in Amylalkohol gelöst, mufs also aus sehr complexen Molekülen bestehen. Das gleiche Resultat ergiebt sich aus der zweiten von den erwähnten Berechnungsmethoden; dieselbe besteht nämlich aus einer Combination der Raoult'schen Formel für die Dampfdruckerniedrigung mit den ermittelten Dissociationsspannungen. Der Polymerisationsgrad mufs, wie diese Berechnungsweise aufserdem zeigt, mit der Concentration abnehmen. *Sf.*

Ernst Cohen u. Georg Bredig. Das Umwandlungselement und eine neue Art seiner Anwendung[1]). — Cohen hat gezeigt, dafs bei der Umwandlungstemperatur die Potentialdifferenz zwischen den in Umwandlung begriffenen Systemen Null ist, und dafs sich somit Umwandlungstemperaturen auf elektrischem Wege

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 14, 535—547.

bestimmen lassen. Nun ist es aber häufig sehr schwierig, die metastabile Phase in einiger Entfernung von der Umwandlungstemperatur noch zu erhalten. Es wird nun gezeigt, daſs man die metastabile Phase fortlassen kann und lediglich mit der jeweils stabilen festen Phase arbeiten. Die metastabile wird einfach durch eine immer gleiche, aber nicht völlig gesättigte Lösung ersetzt. Es zeigt sich, daſs unabhängig von der Concentration der Vergleichslösung dieselben Umwandlungstemperaturen gefunden werden. Für die Temperaturcoëfficienten der beiden Arten des Umwandlungselementes gilt der Satz: Der negative Temperaturcoëfficient des Umwandlungselementes mit stabiler und metastabiler Phase ist bei der Umwandlungstemperatur gleich der Differenz der beiden Temperaturcoëfficienten des Umwandlungselementes ohne metastabile Phase. *Bs.*

A. Schlamp. Zur Dissociationstheorie der Lösungen[1]. — Die Abhandlung bezweckt die Frage zu prüfen, ob die verschiedenen Methoden, nach denen man bei Elektrolyten die Gröſse *i* (Quotient aus Formelgewicht des Elektrolyten und seines Molekulargewichts in einer Lösung) bestimmt, zu gleichem Resultat führen. Es werden sowohl wässerige als auch propylalkoholische Lösungen untersucht; bei ersteren wurden die Siedepunktserhöhungen für Lösungen von Chlorlithium, Jodnatrium, Lithiumsalicylat, Bromnatrium, Natriumsalicylat, Chlorcalcium, Jodkalium und Natriumacetat bestimmt. Die hieraus sich ergebenden Werthe von *i* zeigen im Allgemeinen gute Uebereinstimmung mit den von anderen Autoren nach der Gefriermethode, der Leitfähigkeitsmethode, sowie endlich nach der Methode der Siedepunktserhöhung berechneten Daten; nur für Chlorcalcium ergeben sich abweichende Werthe — nämlich aus der Leitfähigkeit kleinere als aus der Siedepunktserhöhung. Die vom Verfasser ausgeführten Siedepunktsbestimmungen zeigen auſserdem, daſs bei der Mehrzahl der untersuchten Salze die Dissociation bei Zunahme der Concentration sinkt, nur bei Chlorcalcium, Jodkalium und Lithiumsalicylat ist das nicht der Fall. Den Molekulargewichtsbestimmungen in Propylalkohol gingen orientirende Löslichkeitsbestimmungen voraus, welche ergaben:

100 g Propylalkohol lösen Gramme Substanz:

KCl	0	NaCl	Spur
KBr	0,055	NaBr	2,05
KJ	0,455	NaJ	28,74

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **14**, 272—285.

100 g Propylalkohol lösen Gramme Substanz:

$LiCl$	15,86	$LiC_7H_5O_3$	18,07
$CaCl_2$	10,75	$NaC_7H_5O_3$	1,16
KNO_3	0	$NaC_2H_3O_2$	0,97

Die molekulare Siedepunktserhöhung $\left(0{,}02\,\frac{T^2}{W}\right)$ wurde erstens direct durch Bestimmung des Siedepunktes (T) und der Verdampfungswärme (W) ermittelt; zweitens durch Auflösung eines Stoffes von bekanntem Molekulargewicht — nämlich der Salicylsäure — in dem Alkohol und Beobachtung der Siedepunktserhöhung. Salicylsäure und Jodnatrium erwiesen sich als nicht dissociirt, Chlorlithium als nur wenig dissociirt in Propylalkohol; Lithiumsalicylat, in Propylalkohol gelöst, bildet Doppelmoleküle. Für die molekulare Leitfähigkeit dieser Stoffe ermittelte der Verfasser die Grenzwerthe ($\mu_{\infty} . 10^5$) bei $LiCl$ 135, $CaCl_2$ 166, $LiC_7H_5O_3$ 105, NaJ 193; diese Werthe sind etwa halb so grofs wie die entsprechenden in Aethyl und ein Sechstel so grofs, wie in Wasser als Lösungsmittel. Der Verfasser hält die Annahme einer Verschiedenheit der Dissociation in den verschiedenen Lösungsmitteln zur Erklärung dieser Diskrepanz für mindestens ebenso berechtigt, wie die Annahme einer Verschiedenheit der Ionenreibung in Wasser, Aethyl- und Propylalkohol. Die aus der Leitfähigkeit in propylalkoholischen Lösungen sich ergebenden Werthe von i stimmen nur annähernd mit denjenigen überein, welche sich aus den Siedepunktsbeobachtungen ergeben. *Sf.*

G. Carrara. Die elektrolytische Dissociation und das Verdünnungsgesetz in organischen Lösungsmitteln[1]). — Veranlafst durch die Beobachtungen von Menschutkin (JB. f. 1891, S. 82), welcher festgestellt hatte, dafs die Geschwindigkeit einer chemischen Reaction unter dem Einflusse des Lösungsmittels sich in weiten Grenzen ändern kann, bestimmte Carrara die Geschwindigkeit der Einwirkung von Schwefeläthyl auf Jodäthyl in verschiedenen Lösungsmitteln. Da diese beiden Stoffe Nichtleiter sind und nur das Reactionsproduct Triäthylsulfinjodid den Strom leitet, sind Leitfähigkeitsmessungen zur Prüfung der Frage bequem verwerthbar, ob diese Reactionsgeschwindigkeiten in Beziehung zu der Verschiedenheit des Dissociationsgrades in den einzelnen Lösungsmitteln stehen. In der That weisen die Versuchsergebnisse auf ein Correspondiren beider Gröfsen hin. Aufserdem bestätigen diese Messungen die Gültigkeit des Ostwald'schen Verdünnungs-

[1]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 3, II, 383—390.

gesetzes für Triäthylsulfinjodid bei Anwendung von Propyl-, Isopropyl-, Allylalkohol und Aceton als Lösungsmittel. Ferner glaubt Carrara eine grofse Analogie zwischen den Grenzwerthen für die molekulare Leitfähigkeit des Triäthylsulfinjodids, den Reibungscoëfficienten und den Dielektricitätsconstanten der Lösungsmittel constatiren zu können. *Sf.*

M. Carey Lea. Neue Methode zur Bestimmung der relativen Affinitäten einiger Säuren [1]). — Die Methode beruht auf dem Grundsatze, dafs die Affinität jeder Säure der Menge Basis proportional ist, welche sie bei Gegenwart einer starken Säure, die man als Vergleichungsnorm für alle Säuren auswählt, festzuhalten vermag. Als Normalsäure wählt Lea die Schwefelsäure und weist ihre An- und Abwesenheit in freiem Zustande mittelst der Herapathitreaction nach (vgl. JB. f. 1893, S. 50). Mit Hülfe der Herapathitprobe ist es möglich, den Moment genau zu erkennen, in welchem alle Schwefelsäure mit der Basis des betreffenden Salzes sich sättigt, wenn man nämlich die freie Schwefelsäure jenem Salze allmählich hinzusetzt. Eine so gewonnene Reihe von Gleichgewichtszuständen mit verschiedenen Salzen gestattet relative Werthe für die Affinitäten der in den Salzen enthaltenen Säuren zu berechnen. Lea's Methode ermöglicht es, durch eine charakteristische Reaction die Thatsache dem Auge sichtbar zu machen, dafs selbst geringe Mengen schwacher Säuren nach dem Zusatze zu Sulfaten eine gewisse Schwefelsäuremenge in Freiheit setzen. *Sf.*

Bevan Lean. Bemerkung über die Affinität der mehrbasischen Säuren [2]). — Die Wasserstoffatome einer mehrbasischen Säure beeinflussen sich gegenseitig in Bezug auf ihre Haftintensität innerhalb der Molekel. In Folge dessen ist z. B. für eine zweibasische Säure die Neutralisationswärme bei Bildung eines sauren Salzes nicht gerade halb so grofs, wie bei Bildung des Neutralsalzes mit gleicher Base. In Folge dessen erhöht auch der Ersatz mehrerer Wasserstoffatome einer organischen Molekel nach einander durch Carboxylgruppen nicht die Affinitätsconstante der Molekel um gleiche Beträge, sondern in recht complicirter Weise. Ebenso wenig bestehen zwischen den Affinitätsconstanten von Säuren, die zu gleichen homologen Reihen gehören, einfache quantitative Verhältnisse. Lean führt als Beweis hierfür Zusammenstellungen aus den Versuchsergebnissen von Ostwald,

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 6, 369—376; Sill. Am. J. 47, 445—451; Phil. Mag. [5] 37, 557—564; Chem. News 70, 55—57. — [2]) Chem. Soc. J. 65, 1024—1028.

Bethmann, Walden und Walker an. Wenn mehrere Carboxylgruppen in eine Molekel so eingeführt werden, dafs sie einander benachbart sind, so wird dadurch die Stärke der Säure ganz besonders erhöht; als Beispiele führt der Verfasser die Tetracarbonsäuren an. Dieselben sind wegen der Häufung der Carboxylgruppen als sehr starke Säuren zu betrachten. Sind aber zwei Carboxylgruppen neutralisirt, ist z. B. aus:

$$\begin{matrix}HOOC\\HOOC\end{matrix}>CRCH_2CH_2CR<\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}$$

geworden

$$\begin{matrix}HOOC\\KOOC\end{matrix}>CRCH_2CH_2CR<\begin{matrix}COOH\\COOK\end{matrix},$$

so sind nicht mehr zwei unmittelbar benachbarte Carboxylgruppen vorhanden, und in Folge dessen mufs die Affinitätsconstante der Säure durch die Einführung der beiden Kaliumatome aufserordentlich sinken. Hieraus erklärt der Verfasser seine Beobachtung, dafs die Kalisalze der Dimethyl-, Diäthyl- und Diacetylbutantetracarbonsäure alkalisch reagiren und die zugehörigen Säuren sich nicht mit Lackmus titriren lassen, indem schon lange vor der theoretischen Menge alkalische Reaction und ein sehr unscharfer Farbenumschlag eintritt. *Sf.*

J. M. Lovén. Ueber die Affinitätsgröfsen einiger schwefelhaltiger Substitutionsderivate der Essigsäure und der Propionsäure[1]). — Lovén hat für 25° die Affinitätsconstanten einiger schwefelhaltiger Säuren bestimmt, die hier folgen mögen:

Name der Säure	μ_∞	K
Thiodiglycolsäure	358	0,049
α-Thiodilactylsäure (monosymmetrisch)	356	0,049
α-Thiodilactylsäure (wahrscheinlich asymmetrisch)	356	0,044
β-Thiodilactylsäure	356	0,0078
α-Thiolactylglycolsäure	357	0,048
β-Thiolactylglycolsäure	357	0,025
αβ-Thiodilactylsäure	356	0,021
α-Dithiodilactylsäure	356	0,090
β-Dithiodilactylsäure	356	0,0090
α-Trithiodilactylsäure	356	0,080
Sulfodiessigsäure	358	1,30
α-Sulfodipropionsäure	355	1,03
β-Sulfodipropionsäure	355	0,024
α-Sulfopropionessigsäure	356	1,24
β-Sulfopropionessigsäure	356	0,51

Bs.

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 13, 550.

G. Bredig. Ueber die Affinitätsgröfsen der Basen [1]. — Unter den verschiedenen Methoden zur Bestimmung der Affinitätsconstanten, die man zweckmäfsig als dynamische, statische und elektrische Methoden unterscheidet, sucht der Verfasser die letztere als die genaueste nachzuweisen; er bedient sich ihrer, um in der bekannten Form mittelst Telephon und Wechselstrom die Leitfähigkeit der in der folgenden Tabelle zusammengestellten Basen zu gemessen, woraus er mit Hülfe der Grenzwerthe μ_∞ der molekularen Leitfähigkeit bei 25° C., bezogen auf reciproke Siemenseinheiten für die Affinitätsconstante K $\left(= 100\,k\right.$, d. h. die mit 100 multiplicirte Dissociationsconstante $\left. k = \frac{(\mu/\mu_\infty)^2}{v\,(1 - \mu/\mu_\infty)}\right)$ die im Folgenden angegebenen Werthe berechnet:

	μ_∞	K		μ_∞	K
Ammoniak	237	0,0023	Diisobutylamin	194	0,048
Methylamin	225	0,050	Diisoamylamin	191	0,096
Aethylamin	214	0,056	Trimethylamin	214	0,0074
N-Propylamin	207	0,047	Triäthylamin	200	0,064
Isopropylamin	207	0,053	Tripropylamin	193	0,055
Isobutylamin	204	0,031	Triisobutylamin	190	0,026
Sec. Butylamin	204	0,044	Methyldiäthylamin	203	0,027
Trimethylcarbamin	204	0,034	Allylamin	209	0,0057
Isoamylamin	201	0,050	Benzylamin	201	0,0024
Dimethylamin	217	0,074	Piperidin	203	0,158
Diäthylamin	203	0,126	Coniin	195	0,132
Dipropylamin	197	0,102	Hydrazin	224	0,0027

Auch an quaternären Ammoniumbasen, Diaminen und einigen wenigen anderen, minder wichtigen Basen wurden diese Gröfsen bestimmt, worauf hier nur verwiesen werden kann. Da man nach Arrhenius und Walker die Hydrolyse eines Chlorhydrids als reciprokes Mafs für die Stärke seiner Basis ansehen kann, ist es bei sehr schwachen Basen (wie Anilin, Pyridin u. dgl., die so schlecht leiten, dafs eine directe Leitfähigkeitsbestimmung unausführbar ist) möglich, aus der Gröfse der hydrolytischen Dissociation ihrer Chlorhydride, die ihrerseits wiederum durch Leitfähigkeitsmessungen bestimmt werden kann, indirect die Affinitätsgröfsen der Basen zu berechnen. Die *allgemeinen Resultate* der Arbeit sind etwa die folgenden: 1. Auch die Basen

[1] Zeitschr. physik. Chem. **13**, 289—326.

folgen der Ostwald'schen Verdünnungsformel. 2. Bei den aliphatischen Aminen sind im Allgemeinen die quaternären Basen (mit Ausnahme des Betaïns) bereits nahezu im Maximum der Dissociation. Mittelstark sind die secundären, schwächer als diese die primären und tertiären aliphatischen Amine. 3. Phosphonium-, Arsonium-, Stibonium-, Sulfinium-, Telluriumbasen sind äufserst stark, äufserst schwach dagegen Zinn- und Quecksilberbasen. 4. Die untersuchten aliphatischen Diamine sind auffallender Weise um so schwächer, je „näher" sich die beiden Amidogruppen stehen. Dieser Umstand wurde als Beweis für die Existenz auch der (negativirenden) zweiten Ammoniumhydroxydgruppe NH_3OH betrachtet. 5. Bei Isomeren und Metameren wurden oft enorme Einflüsse der Constitution festgestellt. *Sf.*

Eugen Lellmann u. Albert Liebmann. Ueber die Affinitätsgröfsen der Basen[1]). — Die Verfasser stellen beim Anilin sehr beträchtliche Schwankungen der colorimetrisch bestimmten Affinitätsconstante gegenüber äufseren physikalischen Einwirkungen fest, nachdem bereits Lellmann und Grofs (JB. f. 1891, S. 73), sowie Lellmann und Görtz (JB. f. 1893, S. 160) ähnliche Erscheinungen, jedoch weniger eingehend, beschrieben hatten. Z. B. stieg nach zweitägigem Schütteln der Lösung der Affinitätswerth des Anilins von 60 auf über 80. Die Schwankungen sind unabhängig davon, ob das Tageslicht ausgeschlossen wird oder nicht, können also als Lichtwirkungen nicht aufgefafst werden. Dagegen sind die Effecte sehr verschieden, je nachdem man in einer Glas- oder Platinflasche schüttelt; verwendet man einen Glaskolben, in welchen Stücke von Platinblech hineingeworfen werden, zum Schütteln, so zeigt sich anfangs der Effect des Platins, bei längerem Schütteln verschwindet derselbe indessen wiederum, so dafs die Lösung schliefslich wieder denselben Affinitätswerth aufweist, der sich vor Einwurf des Platins beobachten liefs. Auch bei Gold zeigt sich ein solches zeitliches Maximum der Einwirkung. Der Affinitätswerth ändert sich auch beträchtlich, wenn man die Lösung in das Feld eines Elektromagneten oder starken Stahlmagneten bringt oder die Röhre, welche die Lösung enthält, mit einer Drahtspirale umgiebt, durch welche ein elektrischer Strom fliefst. Ein Wechsel- und Gleichstrom bringen hierbei genau gleiche Effecte hervor. Besonders beachtenswerth erscheint es den Verfassern, dafs die erschütternden Einflüsse die Affinitätsgröfse des Anilins erhöhen, während die „richtende und beruhigende Wirkung" des Magnetismus den Affinitätswerth kleiner

[1]) Ann. Chem. 278, 141—152.

werden läfst. Diesen entgegengesetzten Einwirkungen sollen auch entgegengesetzte Veränderungen der Anilinmoleküle entsprechen, die sich nur langsam wieder ausgleichen und dadurch die Schwankungen der Basicität bedingen. In welcher Weise die Verfasser sich diese Veränderungen der Anilinmoleküle denken, ist von denselben in früheren Publicationen (l. c.) bereits hervorgehoben. Auf die zahlreichen Versuchsreihen, welche die Verfasser als Beleg für ihre Behauptungen beibringen, kann hier nur verwiesen werden, da dieselben einen mehr qualitativen Charakter besitzen und durch exactere ersetzt werden sollen. *Sf.*

Eugen Lellmann u. Albert Liebmann. Ueber die Affinitätsgröfsen der Säuren [1]). — Bei Affinitätsbestimmungen sind nach der Ansicht der Verfasser als Lösungsmittel Gemische gleicher Theile Wasser und Alkohol oder auch gleicher Theile Wasser und Aceton besonders gut verwendbar. Nur in diesen Gemischen nämlich erweisen sich die Affinitätsconstanten als unabhängig von der Verdünnung; in den einzelnen Lösungsmitteln für sich ist das nicht der Fall, wie die Verfasser aus Versuchen mit α-Oxyisobuttersäure, sowie mit Benzoësäure, Zimmtsäure und Phenylessigsäure schliefsen. Aufserdem stellen die Verfasser fest, dafs in den Lösungen, mittelst welcher die Affinitätsbestimmungen ausgeführt werden, das sich bildende Salz einen Einflufs auf die Natur des Lösungsmittels ausüben und dadurch eine Veränderung der Affinitätsgröfse bewirken könne; Sulfanilsäure und Salicylsäure sind hierfür Beispiele. Im zweiten Theile ihrer Schrift beschreiben die Verfasser ein ähnliches Oscilliren der Affinitätsgröfse bei einigen Säuren, wie sie es bereits bei Basen (besonders Anilin, vgl. das vor. Ref.) beobachtet hatten. Es sind diese Versuche im Wesentlichen Bestätigungen der von Lellmann und Schliemann [2]) gemeinsam ausgeführten Beobachtungen, doch erweisen sich die Schwankungen jetzt als noch gröfser und unregelmäfsiger als damals, die Verfasser glauben, dafs die Witterungsverhältnisse dieses verursachen. *Sf.*

Zd. H. Skraup. Ueber die Affinität einiger Basen in alkoholischer Lösung [3]). — Skraup bestimmte die relative Stärke folgender Basen: Cinchonidin = 1, Trimethylamin = 1,4, Benzylamin = 3, Ammoniak = 5, Methylamin = 21. Zur Ausführung der Messungen benutzte Verfasser die manchen optisch activen Basen zukommende Eigenschaft, ein anderes Drehungsvermögen

---

[1]) Ann. Chem. 278, 152—173. — [2]) JB. f. 1893, S. 160. — [3]) Monatsh. Chem. 15, 775—786.

in alkoholischer Lösung als in freiem Zustande aufzuweisen. Wenn eine inactive Basis zugesetzt und die Aenderung des Drehungsvermögens bestimmt wird, läßst sich bei Versuchen mit mehreren Basen deren relative Affinität in der alkoholischen Lösung berechnen, eine Methode, die bekanntlich Jellet bereits in ähnlicher Weise verwandt hatte. In alkoholischer Lösung kommt also den Basen nicht die gleiche relative Affinität zu, wie in wässeriger, was bei Trimethylamin besonders stark auffällt. *Sf.*

John Shields. Ueber die relative Stärke oder Avidität schwacher Säuren[1]). — Aus Versuchen über die Hydrolyse der Salze schwacher Säuren berechnet Shields folgende relative Werthe für die Affinitäten in Lösungen von 10 Litern (diejenige der Salzsäure = 100 gesetzt):

Chlorwasserstoff	100	Essigsäure	0,35
Trichloressigsäure . . .	68	Biborsäure	0,0057
Dichloressigsäure . . .	23	Cyanwasserstoffsäure .	0,0026
Monochloressigsäure . .	4,3	Carbolsäure	0,00094
		Kohlensäure	0,00091 *Sf.*

R. W. Wood. Die Affinitätsconstanten schwacher Säuren und die Hydrolyse der Salze[2]). — Da die verzuckernde Wirkung der Diastase durch kleine Mengen freier Säuren und Basen verzögert wird, ist es möglich, auf diese Erscheinung eine Methode zur Bestimmung der Affinitätsconstanten zu begründen. Der vom Verfasser empfohlene Apparat ermöglicht unter stetem Rühren bei erhöhter Temperatur den Fortschritt des Verzuckerungsprocesses bequem zu beobachten. Am stärksten wirkte die Diastase bei der Temperatur 55°; in sauren Lösungen liegt das Maximum der verzuckernden Wirkung bei einer merklich niedrigeren Temperatur als in alkalischen. Diese Thatsache wurde durch Vergleichung der bei 45, 49, 51, 55, 57° einerseits mit Essigsäure, andererseits mit Aetznatron angestellten Versuche constatirt. Bei der also besonders günstigen Temperatur 55° wurden alsdann die Affinitätsconstanten der Ameisensäure, Propionsäure, Buttersäure, Isobuttersäure gemessen, sie entsprachen im Wesentlichen den aus den Leitfähigkeitsbestimmungen bekannten Werthen. Die neutralen Natriumsalze schwacher Säuren üben einen stark hemmenden Einfluſs auf die verzuckernde Wirkung der Diastase aus, die Salze starker Säuren dagegen einen kaum mehr merklichen; dieses Verhalten erklärt sich aus der Hydrolyse der betreffenden Salze. Wood fand für Natriumacetat 0,72 Proc. Hydrolyse für 40 Liter, dagegen nur 0,16 Proc. für 10 Liter. Borax in 800 Litern lieferte

[1]) Phil. Mag. [5] 37, 159—162. — [2]) Amer. Chem. J. 16, 313—325.

12,4 Proc. Hydrolyse. Werden Neutralsalze der betreffenden schwachen Säuren diesen zugesetzt, so wird dadurch die verzögernde Wirkung auf den Verzuckerungsprocefs stark herabgedrückt, der Verfasser liefert für diese Verhältnisse specielle graphische Darstellungen und erklärt sie im Anschlufs an die Theorie der isohydrischen Lösungen von Arrhenius. Die so modificirte Methode, dafs statt der freien Säure resp. Basis allein ihr Gemisch mit einem ihrer Neutralsalze verwandt wird, empfiehlt Wood ganz besonders für alle die Fälle, in denen die gewöhnlichen Methoden zur Bestimmung der Affinitätsconstante nur schwer anwendbar sind, so z. B. für schwache organische Basen. *Sf.*

Svante Arrhenius. Ueber die Hydrolyse von Salzen schwacher Säuren und schwacher Basen [1]). — Arrhenius berechnet vom Standpunkte der Dissociationstheorie aus Versuche, die Lellmann und Schliemann (JB. f. 1893, S. 160) auf spectrometrischem Wege über das chemische Gleichgewicht in verdünnten Lösungen von Helianthinsalzen der Propionsäure, Essigsäure, Oxyisobuttersäure und Monochloressigsäure angestellt hatten, und zeigt, dafs innerhalb der zu erwartenden Genauigkeitsgrenze die Beobachtung und Berechnung übereinstimmen. Die von Lellmann und Schliemann selbst bezweifelte Möglichkeit, auf ihre Versuche über Hydrolyse die genannte Theorie anzuwenden, ist vom Verfasser damit erwiesen. *Sf.*

J. J. A. Wijs. Die elektrolytische Dissociation des Wassers [2]). — Durch die Untersuchungen von Kohlrausch war die Frage nahegelegt, ob absolut reines Wasser überhaupt den elektrischen Strom leitet; Wijs bestimmt zur Entscheidung derselben die Verseifungsgeschwindigkeit von Methylacetat durch reines Wasser und schliefst hieraus direct auf die Menge der freien OH-Ionen im Wasser. Diese Verseifung geht nämlich unter Verbrauch von Hydroxylionen vor sich, da sie entsprechend der Gleichung: $CH_3CO_2CH_3 + \overline{OH} = CH_3\overline{C}OO + CH_3OH$ erfolgt, der Abnahme der Hydroxylionen aber mufs eine Verlangsamung der Verseifung correspondiren. Gleichzeitig bedingt dieser Vorgang jedoch eine Vermehrung der Wasserstoffionen, die alsdann ihrerseits eine verseifende Wirkung — wenngleich nur in etwa 1400 mal schwächerem Mafse als die Hydroxylionen — ausüben. Hieraus folgt, dafs anfangs die relativ grofse Menge von OH-Ionen allein verseifend wirkt, dafs entsprechend der Abnahme der letzteren die Ver-

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 13, 407—411. — [2]) Akad. Proefschr. Amsterdam; Ref.: Chem. Centr. 65, I, 313. Vgl. JB. f. 1893, S. 222.

eifungsgeschwindigkeit bis zu einem Minimum abnimmt, um dann wieder anzusteigen, weil die katalytische Wirkung der Wasserstoffionen, nachdem viel Essigsäure sich gebildet hat, einen grofsen Betrag erreicht. Es gelang nun Wijs, experimentell dieses Ab- und Zunehmen der Verseifungsgeschwindigkeit durch Bestimmung des elektrischen Leitvermögens festzustellen. Aus der Lage des Minimums der Verseifungsgeschwindigkeit läfst die Anfangsschnelligkeit derselben sich berechnen, welche direct nur ungenau bestimmbar ist, und daraus ergiebt sich die Concentration der OH-Ionen. Den der Gleichung $C_{OH} . C_H = k$ (unter C_{OH} die Concentration der freien OH-Ionen, unter C_H diejenige der H-Ionen im reinen Wasser verstanden) entsprechenden Werth von $\sqrt{k}$ bestimmte der Verfasser zu $0{,}12 . 10^{-6}$, d. h. in reinem Wasser sind vorhanden $^1/_{8000000}$ Proc. H-Ionen und $^{17}/_{8000000}$ Proc. OH-Ionen. Das zu diesen Versuchen verwandte Wasser wurde durch Destillation mit Kaliumpermanganat und Kalilauge, darauf mit saurem schwefelsaurem Kali und zum Schlufs durch Destillation im Vacuum gereinigt. Alle Destillationen führte der Verfasser in einem kupfernen, innen vergoldeten Kessel und mittelst eines Zinnkühlers aus. Das sorgfältig fractionirte Methylacetat wurde, um es vollkommen säurefrei zu erhalten, drei Monate über Kalkstaub aufbewahrt. *Sf.*

W. Nernst. Zur Dissociation des Wassers[1]). — Die elektrolytische Dissociation des Wassers läfst sich durch Betrachtung der Kette: Pt beladen mit H_2 | Säure | Basis | Pt beladen mit H_2 berechnen, wobei man jedoch nicht, wie Ostwald, lediglich die Vorgänge an den Elektroden, sondern auch diejenigen an der Grenzfläche zwischen Basis und Säure berücksichtigen mufs. Beträgt die Concentration der Wasserstoffionen in der Säure c_1, in der Basis c_2, so ergiebt sich für die an jeder der Elektroden selbst wirksame elektromotorische Kraft bei 18° der Werth $0{,}0576 \log c_1/c_2$. Für die Potentialdifferenzen an der Grenzfläche, wo das aus der betreffenden Säure (HCl) und Basis (NaOH) gebildete Salz (NaCl) anzunehmen ist, berechnet Nernst unter Anwendung seiner bekannten Gleichungen in der von Plank integrirten Form: HCl | NaCl = 0,0392 und NaCl | NaOH = 0,0262 Volt. Bezeichnet E die Gesammtkraft der Kette, so ist $0{,}0576 \log c_1/c_2 = E + 0{,}0392 + 0{,}0262$ Volt. Setzt man für E den Mittelwerth aus den Messungen Ostwald's und Le Blanc's ein, so folgt $c_1/c_2 = 10^{14}$, woraus sich für die Dissociation $0{,}8 . 10^{-7}$ ergiebt, eine Zahl, die

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 14, 155—156.

dem von Wijs erhaltenen Werthe (vgl. das vor. Ref.) genügend nahe kommt, besonders wenn man beide Messungen auf gleiche Temperatur corrigirt. *Sf.*

Reactionsgeschwindigkeit.

Max v. Recklinghausen. Methoden und Apparate zur Verfolgung von Gasreactionen bei gewöhnlicher Temperatur durch Beobachtung von Volumenänderungen [1]. — Es kam dem Verfasser zunächst darauf an, den Verlauf der Reaction zwischen Chlor und Wasserstoff und Chlor und Kohlenoxyd im Lichte messend zu verfolgen. Die Anwendung von mit Chlorgas gesättigten Sperrflüssigkeiten bot viele Schwierigkeiten. Zudem gestattete sie nicht, genügend schnell und genau den Volumenänderungen zu folgen. Der Verfasser ersann eine selbst registrirende Vorrichtung. Ein mit zwei Hahnen verschlossenes Kugelrohr wurde im Dunkeln mit dem zu prüfenden Gasgemisch gefüllt. Es wurde mit einer langen, spiralig gebogenen Capillare verbunden, die mit Luft gefüllt war und deren anderes Ende in einen Luftraum führte, der durch Wasser abgesperrt war. Wenn in Folge der Reaction eine auch nur kleine Ausdehnung oder Contraction des Gasgemisches im Kugelrohr erfolgte, übertrug sich diese durch die Capillare auf den durch Wasser abgesperrten Luftraum, ohne dafs Chlor oder Chlorwasserstoff in diesen treten konnte. Die Gasschwankungen setzen das Sperrwasser, das mit Wasser in einem zweiten offenen Gefäfse communicirte, in auf- und abgehende Bewegung, die sich durch einen Kork, der auf dem Wasser im zweiten Gefäfs schwamm, einem leichten Zeiger mittheilte. Der Zeiger spielte vor einer sich um eine verticale Axe drehenden Trommel, die mit durch Rufs geschwärztem Papier bekleidet war, und zeichnete auf ihr die Schwankungen des Wasserspiegels ab. — Es ergab sich bei Versuchen mit Chlorknallgas, dafs sich das Gas im Augenblicke der Belichtung stark ausdehnt, was schon Pringsheim gefunden hatte. Die Ausdehnung nimmt im Anfang schnell, dann allmählich langsamer ab. Die Reaction ist beendet, wenn das alte Volumen wieder erreicht ist; die Kugel enthält dann nur Chlorwasserstoffgas. Wenn vor Beendigung der Reaction die Kugel verdunkelt wird, verschwindet die Ausdehnung ebenfalls. Belichtet man sie wieder, so dehnt sich das Gasgemenge wieder aus, aber nicht so weit, wie vor der Verdunkelung; es scheint, dafs im Dunkeln eine

[1] Zeitschr. physik. Chem. 14, 491—505.

Nachwirkung des Lichtes stattfindet. Das Gemenge von Kohlenoxyd mit Chlorgas reagirt in gleicher Weise wie das vorige; nur findet hier durch die Reaction selbst eine Contraction statt, da ja aus zwei Volumen eines entsteht. Nicht lichtempfindliche Gemenge, wie Chlor und Aethylen, treten bei plötzlicher intensiver Mengung ohne Ausdehnung in Reaction. — Eine Behinderung der Reaction in Chlorknallgas in der ersten Zeit nach der Belichtung, wie sie Bunsen und Roscoe beobachteten, hat der Verfasser nur einmal, und nicht ganz sicher, wahrgenommen. *Bdl.*

J. E. Trevor und F. L. Kortright. Reactionsgeschwindigkeit und Siedepunkt [1]). — Die Inversion des Rohrzuckers läſst sich auch durch die Aenderung des Siedepunktes der Lösung verfolgen, da bei der Reaction die Zahl der gelösten Moleküle und damit der Siedepunkt zunimmt. Ein mit Bernsteinsäurezusatz durchgeführter Versuch ergab eine gute Constanz des bekannten logarithmischen Ausdrucks. *Bdl.*

Louis Kahlenberg. Ueber die Geschwindigkeit der Reduction des Eisenchlorids durch Zinnchlorür [2]). — Der Verfasser nahm an, daſs die Reaction eine solche zweiter Art sein müsse. Er prüfte ihre Geschwindigkeit, indem er zur Unterbrechung nach bestimmten Zeiten das Zinnchlorür durch Mercurichlorid in Zinnchlorid verwandelte und das Eisenchlorür mit Pyrochromat titrirte. Der Ausdruck für eine Constante zweiter Ordnung $ac = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a-x}$ ist nicht constant, sondern nimmt mit zunehmender Zeit regelmäſsig, z. B. von 0,00921 auf 0,00421 ab. Zusatz von Salzsäure beschleunigt die Reaction erheblich. *Bdl.*

Alexandre de Hemptinne. Ueber die Verseifungsgeschwindigkeit einiger Ester [3]). — Während Reicher [4]) den Einfluſs der Hydroxylionen in alkalischer Lösung auf die Verseifungsgeschwindigkeit untersuchte, wollte der Verfasser den Einfluſs der Wasserstoffionen prüfen. Da Ester von höherem Molekulargewicht untersucht werden sollten, durften nur solche Mengen der Ester angewendet werden, die sich vollständig lösten. Die in 1 Liter der bei 25° gesättigten wässerigen Lösung enthaltenen Mengen Ester sind in Gramm:

Amylacetat	Amylpropionat	Amylbutyrat	Isobutylacetat
1,622	0,908	0,505	6,332
Propylpropionat	Methylbutyrat	Aethylbutyrat	Aethylvalerat
5,623	10,726	6,862	2,366

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 14, 149—150. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 16, 314—323. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. 13, 561—569. — [4]) JB. f. 1885, S. 1312; f. 1886, S. 1289.

Die Verseifung in saurer Lösung ist eine Reaction erster Ordnung. Die Constanten der Verseifungsgeschwindigkeit, die nach der Gleichung $K = \frac{1}{t}\, l\, \frac{A}{A - x}$ berechnet wurden, sind:

	K		K
Methylacetat	0,001432	Methylbutyrat	0,000856
Aethylacetat	0,001481	Aethylbutyrat	0,0009061
Propylacetat	0,001458	Propylbutyrat	0,000883
Methylpropionat	0,001538	Aethylisobutyrat	0,000889
Aethylpropionat	0,00158	Aethylvalerat	0,000312
Propylpropionat	0,001573		

Man erkennt, dafs die Aenderung des Alkoholradicals nur einen geringen Einflufs auf die Verseifungsgeschwindigkeit ausübt, während die Aenderung der Säure von grofsem Einflufs ist. Die Lösungen waren für Salzsäure 0,1-normal. Dagegen war die durch die Verseifung entbundene Säure ohne Einflufs auf die Reactionsgeschwindigkeit, so dafs die Autokatalyse keine Rolle spielte. Die katalytische Wirkung der Hydroxylionen ist, wie die Versuche von Reicher ergeben, weitaus gröfser. Es hat dabei die Natur des Alkoholradicals einen gröfseren Einflufs auf die Verseifungsgeschwindigkeit als die des Säurerestes. — Es wurde auch geprüft, ob die *Verseifung der Ester im Gaszustande* durch Säuren katalytisch beschleunigt werde. Wegen des starken Angriffs des Glases durch Chlorwasserstoff und Jodwasserstoff konnte zunächst nur qualitativ festgestellt werden, dafs die Säuren die Verseifung beschleunigen. *Bdl.*

Richard Löwenherz. Ueber die Verseifungsgeschwindigkeit einiger Ester[1]. — In Fortführung der oben besprochenen Versuche von Hemptinne wurde die Verseifung der folgenden Ester in $^{1}/_{10}$-normaler Salzsäure bei 40° untersucht: Triacetin, Phenylacetat, Methylmonochloracetat, Aethylmonochloracetat, Aethyldichloracetat, Aethyltrichloracetat, Aethylformiat, Methylbenzoat, Jodäthyl. Ein Theil der Ester wurde in stets gesättigter Lösung untersucht. Die verseifte Menge ist dann der Zeit proportional. Die Constante läfst sich leicht auf die Constante der übrigen Versuche reduciren. Die Temperatur war 40°. Um die Versuche mit denen bei 25° vergleichbar zu machen, wurde am Triacetin und Phenylacetat festgestellt, dafs das Verhältnifs der Constanten bei 40 und 25° 3,83 ist. Den geringen Einflufs der Aenderung des Alkohols und den grofsen der Aenderung der Säure zeigen

[1] Zeitschr. physik. Chem. 15, 389—398.

enden Tabellen, für die auch die Versuche von Hemptinne umgerechnet wurden:

Verseifungsgeschwindigkeiten.

etat	0,0055	Aethylmonochloracetat	0,0033
etat	0,0057	Aethylformiat	0,11
etat	0,0056	Aethylacetat	0,0057
etat	0,0033	Aethylmonochloracetat	0,0033
1	0,0026	Aethyldichloracetat	0,0053
ropionat	0,0059	Aethyltrichloracetat	(0,1—0,2)?
opionat	0,0061	Aethylpropionat	0,0061
ropionat	0,0060	Aethylbutyrat	0,0035
utyrat	0,0033	Aethylisobutyrat	0,0034
ityrat	0,0035	Aethylvalerat	0,0012
ityrat	0,0034	Aethylbenzoat	0,00003
onochloracetat	0,0036	Jodäthyl	0,0004

r Verfasser bei Berechnung der Constanten auch die bei ressigsäureester und Jodäthyl jedenfalls beträchtliche kata- Wirkung der entbundenen starken Säure, also die Auto- e, berücksichtigt hat, wird nicht angegeben.) *Bdl.*

J. van Laar. Die Verseifungsgeschwindigkeit des Methyl- durch Wasser und deren Minimalwerth[1]). — Eine ein- e mathematische Behandlung des von Wijs[2]) gelieferten ientellen Materials ergiebt für die Dissociation des Wassers anderen Werth als die Zahl $1,2 \times 10^{-7}$, die Wijs selbst rhalten hatte. Unaufgeklärt bleibt die Differenz gegen die edig und Ostwald berechnete Zahl 6×10^{-7}. *Bdl.*

Hantzsch. Die Geschwindigkeit des Ueberganges von nen in Säurenitrile[3]). — Nur die Acetate der Synaldoxime, lie der Antialdoxime zerfallen unter der Einwirkung von arbonaten oder den Dicarbonaten in Essigsäure und Säure- Die Reaction erfolgt nach der Gleichung:

$$\begin{array}{c} R-C-H \\ \| \\ NOCOCH_3 \end{array} = \begin{array}{c} R-C \\ ||| \\ N \end{array} + \begin{array}{c} H \\ | \\ OCOCH_3 \end{array}$$

te die Geschwindigkeit des Zerfalls und ihre Abhängigkeit r Natur des Radicals R untersucht werden. Es sind nur ische Aldoxime dieser Untersuchung zugänglich, da die ischen keine Acetate bilden. Läfst man die Reaction in art von Carbonaten oder Dicarbonaten erfolgen, so ist ein er Gang nicht zu erkennen, weil Nebenreactionen störend

Zeitschr. physik. Chem. 13, 736—756. — [2]) JB. f. 1893, S. 222. B., S. 282. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. 13, 509—530.

eingreifen. Es wurde daher als katalytische Substanz nur Wasser in Form von wässerigem Alkohol benutzt. Damit nicht durch die Esterificirung der entstandenen Essigsäure der Procefs selbst gestört und die Untersuchung des Fortganges der Reaction erschwert werde, wurde von vornherein der Lösung Natriumacetat zugesetzt. Dieses verhindert die Esterification völlig, weil es die Dissociation der freien Essigsäure herabdrückt. Die Reaction, die bei 25° untersucht wurde, erfolgt sehr langsam; sie erwies sich als eine solche erster Ordnung. In nachstehender Tabelle sind die Aldoxime nach zunehmender Gröfse der Constanten der Geschwindigkeit der Zersetzung der Acetate geordnet. Es zersetzt sich also das p-Nitroderivat am schnellsten:

	Constante
m-Nitrosynbenzaldoximacetat	0,000128
p-Chlorsynbenzaldoximacetat	0,000371
Thiophensynalaldoximacetat	0,000408
Anissynaldoximacetat	0,000410
Piperonalsynaldoximacetat	0,000474
p-Tolylsynaldoximacetat	0,000475
Benzsynaldoximacetat	0,000552
p-Aethoxybenzsynaldoximacetat	0,000564
p-Brombenzsynaldoximacetat	0,000619
p-Jodbenzsynaldoximacetat	0,000696
p-Cyanbenzsynaldoximacetat	0,0008
p-Nitrobenzsynaldoximacetat	< 0,0008

Es tritt also kein grofser Unterschied in den Geschwindigkeiten der Zersetzung hervor. Auch ergiebt sich keine Beziehung zwischen dem Einflufs der Substituenten auf diese Gröfse und auf die Dissociationsconstante der aromatischen Säuren. Wahrscheinlich spielt neben dem elektrochemischen Charakter der Substituenten auch deren Gröfse und Raumerfüllung eine wesentliche Rolle bei der Zersetzungsgeschwindigkeit der Aldoximacetate. *Bdl.*

Carrara und Zoppellari. Reactionsgeschwindigkeit in nicht homogenen Systemen [1]). — Es sollte die Geschwindigkeit der Reaction zwischen Sulfurylchlorid und Wasser untersucht werden: $SO_2Cl_2 + 2H_2O = H_2SO_4 + 2HCl$. Da das Sulfurylchlorid in Wasser nicht löslich ist, wurde ein Apparat construirt, in welchem das Sulfurylchlorid unter Wasser durch einen Luftstrom bei gleich gehaltener Oberfläche verflüchtigt wurde. Die Bestimmung der Reactionsgeschwindigkeit erfolgte durch Titration des Wassers.

[1]) Gazz. chim. ital. 24, I, 364—370; Accad. dei Lincei Rend. [5] 3, I, 190—195.

Die Verfasser nehmen an, daſs die Reaction eine solche erster Ordnung sei und sich durch die logarithmische Inversionsformel ausdrücken lasse. Sie finden eine „Constante“, die regelmäſsig von 0,0015 auf 0,0011 fällt. Zusatz von Alkali zum Wasser erhöht die Constante nicht. (Da das flüssige Sulfurylchlorid immer zugegen ist, sollte seine active Masse constant und die Reactionsgeschwindigkeit von der Menge des schon zersetzten Productes unabhängig sein, also die zersetzte Menge der Zeit direct proportional. Der Quotient der zersetzten Menge durch die Zeit nimmt thatsächlich von 0,000 31 auf 0,000 244 ab, ist also nicht weniger „constant“ als der logarithmische Ausdruck. Die Abweichung liegt wahrscheinlich nicht daran, daſs die entstandenen Säuren die Reactionsgeschwindigkeit negativ katalytisch beeinflussen, oder daſs die Reaction erkennbar umkehrbar ist, sondern daran, daſs die Oberfläche des Sulfurylchlorids sich immer weiter von der Mündung des Glasrohrs entfernt, durch welches der verflüchtigende Luftstrom zugeleitet wird. Der Referent.) *Bdl.*

Thomas Ewan. Ueber die Geschwindigkeit der Oxydation von Phosphor, Schwefel und Aldehyd[1]). — Die Geschwindigkeit der Oxydation des *Phosphors* durch feuchten Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur nimmt bei steigendem Sauerstoffdruck erst zu und von etwa 350 mm Quecksilber an ab, bis bei etwa 700 mm die langsame Oxydation des Phosphors, wie bekanntlich auch sein Leuchten, aufhört. Die Geschwindigkeit der Oxydation wird aber auch durch die Geschwindigkeit der Verdampfung des Phosphors bedingt, da die Reaction hauptsächlich in der Gasphase erfolgt. Nach Stefan ist die Geschwindigkeit der Verdampfung gegen einen mit einem Gase gefüllten Raum von dem Gasdruck abhängig und zwar ist sie proportional dem Ausdruck $log\ P/P - p'$, wo P den Druck des Gases, p' den des Dampfes bedeutet. Bei den Versuchen nimmt der Druck des Sauerstoffs immer ab in Folge der Absorption durch den Phosphor. Man kann die Versuche auf immer gleiche Verdampfungsgeschwindigkeit des Phosphors reduciren. Dann steigt bis zu einem Druck von 525 mm die reine Oxydationsgeschwindigkeit des Phosphors dem Sauerstoffdruck proportional. Von diesem Druck an nimmt bei weiterer Zunahme die Oxydationsgeschwindigkeit sehr schnell ab. — Wenn die Feuchtigkeit vollständig ausgeschlossen wird, hört jede Oxydation des Phosphors schon auf, wenn der Sauerstoffdruck höher als 202 mm ist. Die nicht reducirte Oxydationsgeschwindigkeit

[1]) Phil. Mag. 38, 505—536.

nimmt bei fallendem Sauerstoffdruck zu, ohne dafs ein Gebiet hervortritt, in welchem die Oxydationsgeschwindigkeit mit dem Druck zunimmt. Reducirt man wieder auf gleiche Verdampfungsgeschwindigkeit des Phosphors, so steigt die reine Oxydationsgeschwindigkeit bei 20° bis zu einem Druck von 60 mm mit dem Sauerstoffdruck; aber sie steigt nicht diesem selbst, sondern der Quadratwurzel aus dem Sauerstoffdruck proportional. Bei höheren Drucken als 60 mm nimmt die reine Oxydationsgeschwindigkeit langsam und unregelmäfsig ab, wenn der Sauerstoffdruck steigt, bis sie bei 200 mm Null wird. — Die *langsame Oxydation des Schwefels* erfolgt insofern zur Untersuchung geeigneter, als das Oxydationsproduct nicht wie beim Phosphor als fester Körper die Oberfläche des der Oxydation unterworfenen Stoffes bedeckt. Bis zu Sauerstoffdrucken von 800 mm wurde die Oxydationsgeschwindigkeit bei 160° untersucht; hierbei zeigte sich eine beständige Zunahme der Oxydationsgeschwindigkeit bei steigendem Sauerstoffdruck. Reducirt man auch hier auf immer gleiche Verdampfungsgeschwindigkeit des Schwefels, so ist die reine Oxydationsgeschwindigkeit des Schwefeldampfes angenähert der *Quadratwurzel* aus dem Sauerstoffdruck proportional. — Am besten geeignet zur Untersuchung der Oxydationsgeschwindigkeit erwies sich der *Aldehyd*, weil dieser als Dampf angewandt werden konnte, so dafs die immerhin zweifelhafte Correction für die Verdampfungsgeschwindigkeit wegfällt. Die Versuche erfolgten bei 20° und, da das Licht von Einflufs schien, im Dunkeln. Die entstandene Essigsäure blieb als Dampf oder Flüssigkeit im Reactionsraum. Es ergab sich, dafs bis zu einem Sauerstoffdruck von 450 mm Quecksilber die Oxydationsgeschwindigkeit proportional ist dem Partialdruck des Aldehyddampfes und proportional der *Quadratwurzel* aus dem Sauerstoffdruck. Von 450 mm an nimmt bei weiter steigendem Sauerstoffdruck die Oxydationsgeschwindigkeit wieder ab; es scheint, als wenn oberhalb 530 mm Sauerstoffdruck bei 20° eine Oxydation des Aldehyds im Dunkeln nicht erfolgt. — Dafs die Oxydationsgeschwindigkeit der Quadratwurzel aus dem Sauerstoffdruck proportional ist, deutet der Verfasser dahin, dafs die Oxydation durch *Sauerstoffatome* erfolgt, die neben den *Sauerstoffmolekülen* in kleiner Zahl wahrscheinlich im Sauerstoffgas vorhanden sind. Es mufs dann in jedem Moment die Zahl der Atome der Wurzel aus der Zahl der Moleküle proportional sein und damit der Wurzel aus dem Sauerstoffdruck. Voraussetzung ist dabei, dafs der Zerfall der Moleküle Sauerstoff in die Atome momentan erfolgt, und dafs die Oxydation des Aldehyds durch

die Atome Zeit erfordert. Bei Phosphor und Schwefel ist ein gleiches Verhalten wahrscheinlich, aber nicht sicher bewiesen. (Der räthselhafte Einflufs, der die Oxydation des Phosphors und Aldehyds bei höheren Sauerstoffdrucken verhindert, mufs bei niederen Drucken auch schon eine mit dem Druck zunehmende Rolle spielen und bewirken, dafs die Oxydationsgeschwindigkeit langsamer zunimmt als der Sauerstoffdruck. Es ist also nicht nöthig, den Sauerstoffatomen eine Rolle bei dieser Oxydation zuzuspielen, zumal andere Gründe — das Auftreten von Holoxyden — gerade hier dafür sprechen, dafs bei der Reaction die ungespaltenen Sauerstoffmoleküle betheiligt sind. Der Referent.) Der Verfasser führt zur Stütze seiner Ansicht, dafs die Sauerstoffatome an Oxydationen einen Antheil haben, auch an, dafs das Gleichgewicht zwischen Sauerstoff, Salzsäure, Chlor und Wasser nach Le Chatelier durch die Gleichung ausgedrückt werde:

$$log \frac{p_{(O_2)} \times p^4_{(HCl)}}{p^2_{(Cl_2)} \times p^2_{(H_2O)}} = const.$$

Dafür könne man auch schreiben:

$$log \frac{p^{1/2}_{(O_2)} \times p^2_{(HCl)}}{p_{(Cl_2)} \times p_{(H_2O)}} = \frac{const.}{2},$$

was der Gleichung entspreche: $2\,HCl + O = H_2O + Cl_2$. (Mit demselben Grunde könnte man auch die Gleichgewichtsbedingung schreiben:

$$log \frac{p^{1/4}_{(O_2)} \times p_{(HCl)}}{p^{1/2}_{(Cl_2)} \times p^{1/2}_{(H_2O)}} = \frac{const.}{4}$$

und daraus schliefsen, dafs halbe Sauerstoffatome und halbe Wassermoleküle existiren. Der Referent.) *Bdl.*

Richard Kifsling. Ein eigenartiger Fall von Selbstentzündung [1]). — Selbstentzündung wurde im Inneren eines Destillationskessels einer Mineralölraffinerie beobachtet, als nach beendeter Destillation Luft in das Innere des Kessels trat. Die selbstentzündliche Masse hing an dem Dom des Kessels. Sie enthielt etwa 60 bis 80 Proc. Mineralöl und Paraffin. Der davon durch Extraction mit Petroläther befreite Rückstand enthielt 67 Proc. Kohle, 24 Proc. Eisen, 9 Proc. Schwefel. Versuche mit der Masse ergaben, dafs nur nach Entfernung des Mineralöls durch Petroläther Selbstentzündung eintrat. Extraction mit Salzsäure verminderte die Selbstentzündlichkeit nicht merklich. In-

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1894, S. 197—199.

dessen war es nicht möglich, die Schwefelverbindung, wahrscheinlich Schwefeleisen, durch Salzsäure völlig zu beseitigen, so dafs es nicht ausgeschlossen ist, dafs die Schwefelverbindung die Ursache der Selbstentzündung ist. *Bdl.*

William Mcd. Mackey. Selbstentzündung von Oelen auf Baumwolle[1]). — Es wurde, hauptsächlich im versicherungstechnischen Interesse, die Frage geprüft, ob die Neutralfette mehr zur Selbstentzündung neigen als die freien Fettsäuren. Die Versuche wurden ausgeführt, indem die mit den Fetten oder Fettsäuren getränkte Baumwolle in einem Trockenschrank mit Wassermantel bei Luftzutritt auf 100° erwärmt und die Temperaturerhöhung, die sie dabei erfuhr, durch ein Thermometer bestimmt wurde. Es ergab sich, dafs neutrales Baumwollsamenöl und Olivenöl weit langsamer eine Temperaturerhöhung bewirken als die freien Fettsäuren oder Oele, welche an freien Fettsäuren reich sind. So war bei Anwendung von reinem Olivenöl die Temperatur nach 3 Stunden 100°, nach $3^1/_2$ Stunden 103°, nach $6^1/_2$ Stunden 202°, während ein Oel mit 50 Proc. freien Fettsäuren nach 3 Stunden eine Temperatur von 169°, nach $3^1/_2$ Stunden von 187° und die reinen Fettsäuren schon nach 3 Stunden die Temperatur von 192° erzeugten. Da die Jodzahl der freien Fettsäuren niedriger ist als die der Neutralfette, kann nicht die gröfsere Sauerstoffaufnahme durch jene die Ursache der stärkeren Temperaturerhöhung sein. Vielmehr scheint die letztere durch eine directe Einwirkung der Säuren auf die Baumwolle bedingt zu sein. Dafür spricht auch, dafs auf Schlackenwolle die freien Fettsäuren keine stärkere Temperaturerhöhung herbeiführen als die Neutralfette. — Mineralöle neigen weniger zur Selbstentzündung als Fette. *Bdl.*

Berthelot. Bemerkungen über die Erhitzung und Selbstentzündung des Heues[2]). — Die Erhitzung des Heues wird in erster Linie nicht durch rein chemische Oxydationsprocesse, sondern durch Gährungsprocesse herbeigeführt. Diese können für sich aber nur eine Temperatursteigerung bis etwa 70° bewirken, weil bei höherer Temperatur die Gährungsorganismen absterben. Nachdem aber die Temperatur über die gewöhnliche gebracht ist, setzen die rein chemischen Oxydationsprocesse durch den Luftsauerstoff ein, die um so schneller erfolgen, je höher die Temperatur ist, also progressiv die Temperatur erhöhen. Es tritt dann leicht der

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 13, 1164—1166. — [2]) J. Pharm. Chim. 29, 97—98; Ann. chim. phys. [7] 2, 430—432.

brenzliche Geruch, schliefslich, bei Temperaturen unter Rothgluth, die Entflammung ein. *Bdl.*

P. Vieille. Art der Verbrennung der gebräuchlichen Schiefspulversorten [1]). — Aus der Zunahme des Druckes mit der Zeit bei der Explosion in einem geschlossenen constanten Raume kann man schliefsen, ob die der Theorie meist zu Grunde gelegte Annahme, dafs das Abbrennen des Explosivmittels nach parallelen Flächen erfolgt, richtig ist. Es ergiebt sich, dafs diese Annahme bei den alten schwarzen oder braunen inhomogenen Pulversorten nicht zutrifft, sondern dafs bei ihnen, auch wenn sie zu bestimmten geometrischen Gebilden geformt sind, die Verbrennung unregelmäfsig fortschreitet. Dagegen erfolgt bei den colloidalen Sprengmitteln, deren Basis gelatinirte Schiefsbaumwolle ist, die Explosion nach parallelen Flächen. *Bdl.*

William Macnab und E. Ristori. Untersuchungen über moderne Explosivstoffe. Vorläufige Mittheilung [2]). — Es wurden die Verbrennungswärmen und Verbrennungsproducte von Nitroglycerin, Nitrocellulose, einiger von den Verfassern hergestellter Mischungen aus diesen und einiger rauchloser Pulversorten untersucht. Bei der Verbrennung in der luftleeren Bombe ergaben sich folgende Zahlen:

	Verbrennungswärme für 1 g	Verbrennungsproducte		Zusammensetzung der permanenten Gase					
		Permanente Gase	Wasserdampf						
		auf 0° u. 760 mm reducirt		CO_2	CO	CH_4	O	H	N
Nitroglycerin . .	1652	464	257	63,0	—	—	4,0	—	33,0
Nitrocellulose 13,3 Proc. N .	1061	673	203	22,3	45,4	0,5	—	14,9	16,9
80 Proc. Nitrocellulose mit 12,24 Proc. N 20 Proc. Nitroglycerin . . .	1062	675	226	21,7	45,4	0,1	—	15,7	17,1
80 Proc. Nitrocellulose mit 13,30 Proc. N 20 Proc. Nitroglycerin . . .	1159	637	227	26,6	40,8	0,1	—	12,0	20,5

[1]) Compt. rend. **118**, 458—461; vgl. auch daselbst, S. 346—347. — [2]) Lond. R. Soc. Proc. **56**, 8—19.

Wenn wenig Sprengstoff in einer mit Luft gefüllten Bombe verbrannt wird, so nimmt bei einem Sauerstoffdeficit des Explosivstoffs auch der Sauerstoff der Luft an der Reaction theil, so dafs sich die Verbrennungswärme und die Zusammensetzung der Gase erheblich ändern. *Bdl.*

J. Gaedicke. Der Einflufs der Gelatine auf die doppelte Zersetzung der Salze [1]). — Wenn man wässerige gelatinehaltige Lösungen von Silbernitrat und Bromkalium bei 37° mit einander mischt, so entsteht kein Niederschlag. Man könnte annehmen, dafs dies darauf beruht, dafs das entstandene Bromsilber in colloïdaler Form in der Gelatine vorhanden ist. Der Verfasser glaubt aber, dafs die Reaction in der Gelatine sehr stark verzögert ist. Bringt man die erstarrte Gelatine in kaltes Wasser, so diffundiren aus ihr Silbernitrat und Bromkalium heraus und trüben das Wasser, indem sie erst in ihm zur Reaction kommen. Die Trübung rührt nach Annahme des Verfassers nicht davon her, dafs das in der Gelatine colloidale Bromsilber in das Wasser wandert und sich dort in die gewöhnliche Modification verwandelt. Das sei unmöglich, weil das colloidale Bromsilber nicht in Wasser diffundire. *Bdl.*

G. Carrara. Ueber die Geschwindigkeit der Reaction zwischen Jodäthyl und Aethylsulfid für sich oder in Gegenwart von Wasser [2]). — Die Reactionsgeschwindigkeit bei Ausschlufs von Wasser oder anderen Lösungsmitteln wurde bei verschiedenen Temperaturen bestimmt. Immer ergab sich, dafs die Reaction eine bimolekulare ist. Es wurden äquivalente Mengen der beiden Componenten angewandt. Ist A die Menge jedes der beiden Bestandtheile der anfänglichen Mischung, x die nach t Minuten umgewandelte Menge, so gilt die Beziehung: $\frac{1}{t}\frac{x}{A-x} = AC$, wo C eine Constante ist. Der Werth dieser Constanten ist bei 41° 0,00013, bei 66° 0,00034, bei 80° 0,00014. Bei 100° ergiebt sich keine Constante; die Werthe liegen zwischen 0,000001 und 0,00003. Statt beständig mit der Temperatur zu steigen, nehmen die Werthe also von einem Maximum an ab. Der Grund liegt wahrscheinlich darin, dafs die Reaction sich umkehrt, dafs das Triäthylsulfinjodid sich bei höherer Temperatur zersetzt. Die Grenze der Reaction konnte nicht genau ermittelt werden, weil daneben auch noch andere Zersetzungsproducte auftreten. (Unberücksichtigt hat der Verfasser gelassen, dafs das Medium, in dem die Reaction erfolgt,

[1]) Photogr. Arch. 35, 259—261. — [2]) Gazz. chim. ital. 24, I, 170—179.

sich ändert, da z. B. bei 68° am Schlufs der Reihe sich über 40 Proc. der angewandten Mischung in das Triäthylsulfinjodid verwandelt hatten. Wahrscheinlich erklärt sich hierdurch, dafs der theoretische Ausdruck nicht ganz constant ist, sondern gegen Schlufs der Reihe den Werth 0,00044 statt des Mittelwerthes 0,00034 hat. Referent.) Um die Begrenzung der Reaction durch den Zerfall des Triäthylsulfinjodids zu eliminiren, untersuchte der Verfasser die Reaction auch in Gegenwart von Wasser. In diesem sind Jodäthyl und Schwefeläthyl unlöslich; Triäthylsulfinjodid ist leicht löslich. Da das System nicht homogen ist, glaubte der Verfasser, die üblichen Reactionsgleichungen nicht anwenden zu können. Es ergab sich, dafs die umgewandelte Menge des Gemisches bei Gegenwart von Wasser gröfser ist als in seiner Abwesenheit, und dafs bei höheren Temperaturen das Wasser den stärksten Einflufs auf die Bildung des Triäthylsulfinjodids ausübt. Dies entspricht der oben gemachten Annahme. *Bdl.*

G. Carrara. Einwirkung neutraler Lösungsmittel auf die Geschwindigkeit der Bildung von Triäthylsulfinjodid[1]). — Die Bildung des Triäthylsulfinjodids aus Aethylsulfid und Jodäthyl wird, wie der Verfasser früher fand[2]), durch eine Spur Wasser erheblich beschleunigt. Der Verfasser untersuchte jetzt die Geschwindigkeit der Reaction in verschiedenen Lösungsmitteln. Geprüft wurden Methyl-, Aethyl-, Isopropyl-, Propyl-, Allyl- und Benzylalkohol, sowie Aceton. Es nimmt die beschleunigende Wirkung der Lösungsmittel, die in allen Fällen constatirt wurde, bei den aliphatischen gesättigten Alkoholen mit steigendem Molekulargewicht ab. Die beschleunigende Wirkung des Allyl- und Benzylalkohols ist gröfser als die des Aethylalkohols, die des Acetons ist verhältnifsmäfsig klein. In Uebereinstimmung mit Menschutkin glaubt auch der Verfasser, dafs nicht die physikalischen, sondern die chemischen Eigenschaften der Lösungsmittel die Beschleunigung der Reaction bedingen. *Bdl.*

G. Carrara. Ueber den Affinitätscoëfficienten zwischen Alkylsulfiden und den Alkyljodiden[3]). — Verfasser suchte die Bildungsgeschwindigkeiten von Sulfinjodiden zu bestimmen, um dadurch die Frage nach der Ungleichwerthigkeit der vier Valenzen des Alkylschwefels zu entscheiden. Die Bildung verläuft ungleich schnell, wenn an Stelle von Aethyljodid Methyljodid einwirkt.

---

[1]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 3, I, 115—123; Gazz. chim. ital. 24, I, 180—189. — [2]) Vorstehendes Referat. — [3]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 3, I, 504—509.

Für die directe Einwirkung der Componenten ergab sich in folgenden vier Systemen, dafs die Reaction der Gleichung:

$$\frac{1}{t} \cdot \frac{A}{A - r} = A C$$

gemäfs verlief:

		AC
I.	$J.C_2H_5 + S(CH_3)_2 = J.S\begin{matrix}C_2H_5\\(CH_3)_2\end{matrix}$	0,000226
II.	$J.CH_3 + S\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix} = JS\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\\CH_3\end{matrix}$	0,01223
III.	$J.C_2H_5 + S\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix} = J\begin{matrix}C_2H_5\\CH_3\\C_2H_5\end{matrix}$	0,00014
IV.	$J.CH_3 + S(C_2H_5)_2 = JS\begin{matrix}CH_3\\(C_2H_5)_2\end{matrix}$	0,00697

Aehnliche Verhältnisse sind übrigens schon von Menschutkin bei der Bildung der Ammoniumjodide beobachtet worden. Eine Entscheidung über die Ungleichwerthigkeit der vier Valenzen des Schwefels geben die Versuche nicht. *Mr.*

G. Carrara. Elektrolytische Dissociation und Verdünnungsgesetz in organischen Lösungsmitteln[1]). — Die Arbeit, auf die auch an dieser Stelle hingewiesen werden soll, ist schon oben, S. 275, besprochen worden. *Bdl.*

V. H. Veley. Phasen und Bedingungen beim chemischen Austausch[2]). — Eine chemische Reaction zeigt nach dem Verfasser in verschiedenen Zeitabschnitten ihres Verlaufes verschiedene Geschwindigkeit. Der Periode des Anfangs folgt zunächst eine Zeit der Ruhe, auf die dann ein beschleunigter Austausch erfolgt, bis endlich der Procefs mit constanter Geschwindigkeit einige Zeit fortläuft, um schliefslich verzögert zu Ende zu gehen. Verfasser polemisirt dann ausführlich gegen Arrhenius und Ostwald, ohne jedoch aufser den bekannten Einwänden gegen die Existenz von Ionen neue Argumente hervorzubringen. Zum Schlufs beschäftigt sich Verfasser noch mit dem Lösungsmechanismus der Metalle in verdünnten und concentrirten Säuren. Dabei wird der Wirksamkeit von Wasserstoff im Entstehungszustande keine Bedeutung beigelegt, sondern es wird angenommen, dafs die Salpetersäure, die in reinem Zustande Silber, Kupfer, Quecksilber und Wismuth nicht löst, in Sauerstoff und salpetrige Säure zerfällt. Hieran knüpft Verfasser die Bemerkung, dafs schon das Rütteln

---

[1]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 3, II, 383—390. — [2]) Phil. Mag. 37, 165—184.

der Eisenbahnwagen reine Salpetersäure unter Entwickelung von Stickoxyden zersetzt, selbst in 30 proc. Lösungen. Aehnlich werden die Lösungserscheinungen bei der Schwefelsäure besprochen. Die Erscheinung, dafs reines Zink sich nicht in gewöhnlicher Schwefelsäure löst, wohl aber, wenn durch dieselbe Schwefelsäure ein elektrischer Strom geflossen war, wird ebenfalls auf Zwischenproducte zurückgeführt. Bei der Einwirkung von concentrirter H_2SO_4 auf Kupfer nimmt Verfasser Zerfall in H_2O und SO_3 an. Das Trioxyd wird dann vom Kupfer zum Dioxyd reducirt. *Mr.*

V. H. Veley. Die Inactivität des gebrannten Kalkes. II.[1]). — Ueber diese Versuche ist schon früher berichtet worden[2]). Hypochlorit oder Chlorat bilden sich nur in sehr kleinen Mengen. Unter 300° erfolgt so gut wie keine Einwirkung, oberhalb dieser Temperatur eine Verdrängung des Sauerstoffs durch Chlor. *Bdl.*

H. Brereton Baker. Der Einflufs von Feuchtigkeit auf den Eintritt chemischer Reactionen[3]). — In Fortführung seiner Versuche[4]) fand der Verfasser, dafs bei vollkommenem Ausschlufs von Feuchtigkeit die folgenden Reactionen unterbleiben, die sonst mit grofser Lebhaftigkeit erfolgen: 1. Die Reaction von Kalk mit Schwefeltrioxyd. 2. Die Einwirkung von Kupferoxyd auf Schwefeltrioxyd. 3. Die Zersetzung von Chlorammonium durch Kalk. 4. Die Reaction von Stickoxyd mit Sauerstoff. 5. Die explosive Reaction von Chlor mit Wasserstoff. Man kann das trockene reine Gemisch vier Tage dem Sonnenlicht aussetzen, ohne dafs sich mehr als drei Viertel der Gase vereinigen. Eine langsame Vereinigung findet also auch bei Ausschlufs der Feuchtigkeit statt. 6. Die Dissociation des Chlorammoniums. Erhitzt man Chlorammonium in einem Rohr aus weichem Glase und kühlt ab, so findet eine Bindung von Chlorwasserstoff durch die Alkalien des Glases statt und es bleibt im Gasraum die äquivalente Menge Ammoniak. Wenn man aber die Erhitzung in einem Rohre aus hartem Glase vornimmt, so findet keine Zersetzung statt. Besonders bemerkenswerth ist, dafs der trockene Chlorammoniumdampf die normale Dampfdichte 28,7 besitzt, bezogen auf Wasserstoff = 1, dafs also die Dissociation des Chlorammoniums ebenso ausbleibt, wie seine Bildung aus trockenem Ammoniak und trockenem Chlorwasserstoff. (Es ist dies ein wichtiges Beispiel für den Satz, dafs eine Substanz, die katalytisch eine umkehrbare Reaction in der einen Richtung beschleunigt, in demselben Ver-

---

[1]) Chem. Soc. J. 65, 1—8. — [2]) JB. f. 1893, S. 235. — [3]) Chem. News **69**, 270; Chem. Soc. J. 65, 611—624. — [4]) JB. f. 1893, S. 235.

hältnifs auch die entgegengesetzte Reaction beschleunigen mufs, resp. dafs beim Fehlen des Katalysators beide Reactionen ausbleiben müssen. Wichtig ist ferner, dafs hier zuerst der Nachweis geführt ist, dafs Verbindungen des fünfwerthigen Stickstoffs auch im Gaszustande beständig sein können, dafs also der Versuch, diese Abweichung von der angeblichen Constanz der Dreiwerthigkeit des Stickstoffs durch die Annahme von Molekülverbindungen zu erklären, gescheitert ist. Der Referent.) Der Verfasser glaubt, dafs die Einwirkung des Wassers auf die Reactionen mit elektrischen Erscheinungen zusammenhänge. Führt man in ein Gemisch von trockenem Ammoniak und Chlorwasserstoff Platten mit starken entgegengesetzten Ladungen ein, so erfolgt eine Sonderung der beiden Gase, ohne dafs eine Entladung stattfindet. Das Ammoniak geht an den negativen, der Chlorwasserstoff an den positiven Pol. Eine ähnliche Entmischung erleiden Gemenge von Wasserstoff und Sauerstoff, von Sauerstoff und Stickstoff. Ganz trockene Gase isoliren besser als feuchte. Bei sehr hohen Spannungen erfolgen aber Entladungen und wenn erst eine solche eingetreten ist, finden auch bei schwächerer Spannung weitere Entladungen statt. *Bdl.*

R. E. Hughes und Fredk. Soddy. Die Wirkung von trockenem Ammoniak auf trockenes Kohlendioxyd[1]). — Die Gase reagiren mit einander nicht, wenn sie über Kalk resp. Phosphorpentoxyd sorgfältig getrocknet sind. Eine Spur von Feuchtigkeit bewirkt die Bildung eines weifsen Niederschlages. *Bdl.*

G. Stillingfleet Johnson. Das Verhalten der flüssigen Kalium-Natriumlegirung gegen trockenen Sauerstoff[2]). — Trockener Sauerstoff wird weder bei Atmosphärendruck noch bei beliebig kleinem Druck von der flüssigen Legirung absorbirt. Beim Erhitzen der Legirung in trockenem Sauerstoff tritt bei Rothgluth heftige Reaction ein. *Bdl.*

---

[1]) Chem. News 69, 138—139. — [2]) Daselbst, S. 20.

Anorganische Chemie.

Apparate und Methoden.

Gasapparate.

Georg W. A. Kahlbaum. Selbstthätige, stetig wirkende Quecksilberluftpumpe für chemische Zwecke [1]). — Seitdem die Wasserstrahlluftpumpe von Sprengel für Saugzwecke in die Laboratoriumspraxis eingeführt ist, hat man sich bei Arbeiten im luftverdünnten Raume damit begnügt, die Verdünnung so weit zu treiben, wie es mit Hülfe dieser Apparate möglich ist, ohne daran zu denken, die Evacuation noch über diese Grenze hinaus auszudehnen. Der vom Verfasser construirte Apparat soll nun dazu dienen, schnell und mühelos ein Vacuum bis zu 0,1 mm beim Durchleiten von Luft, wie es bei Vacuumdestillationen üblich ist, zu erreichen. Der Apparat besteht aus der eigentlichen Pumpe und einer Vorrichtung, die das Quecksilber wieder auf die zum Saugen nöthige Fallhöhe hebt. Die nach Sprengel'schem Princip ausgeführte Pumpe besteht aus einem langen Fallrohr, das oben etwas erweitert ist. In diese Erweiterung ragt das Ende des Quecksilberzuflufsrohres mit einer Oeffnung, die etwas enger ist als die des Fallrohres, und ein doppelt rechtwinkelig gebogenes Rohr, das ein Manometer trägt und mit dem Destillationsapparat verbunden wird. Das Fallrohr mündet in eine unten tubulirte Vorlegeflasche unter Quecksilber. Das Quecksilberzuflufsrohr ist nach unten umgebogen und hat eine als Luftfang dienende Erweiterung, die durch einen starkwandigen Gummischlauch mit einem grofsen Quecksilberreservoir verbunden ist. Um nun das Quecksilber wieder auf die Fallhöhe zu heben, dient folgende Einrichtung. Der Tubus der Vorlegeflasche ist durch einen kurzen, starkwandigen Gummischlauch mit einem auf

[1]) Ber. 27, 1386—1394.

gleicher Höhe stehenden Sammelgefäſse verbunden, aus welchem ein Heberohr zu dem oberen erweiterten Theile des auf dem Reservoir sitzenden Barometerrohres führt, welcher noch einen zweiten Ansatz mit kugelförmiger Erweiterung trägt, der zu einem Dreiweghahn führt. Der wagerechte Arm dieses Hahnes führt durch eine mit Phosphorpentoxyd gefüllte Waschflasche zur Wasserpumpe. Der senkrechte Arm dieses Hahnes ist durch einen einfachen Hahn mit dem Destillationsrohr verbunden. Da es wichtig ist für die zu erreichende Wirkung, daſs der Apparat und das Quecksilber in allen Theilen möglichst trocken sind, so sind an geeigneten Stellen noch Röhren oder Gefäſse mit trocknenden Substanzen angebracht. Soll der Apparat, nachdem er durch mehrfaches Evacuiren und Eintreten trockener Luft gut getrocknet ist, in Betrieb gesetzt werden, so werden das Reservoir und die Vorlegeflasche mit Quecksilber gefüllt, durch eine Klemme das Gummirohr zwischen dem Reservoir und der Erweiterung des Zufluſsrohres abgesperrt und nun durch den oben erwähnten Dreiweghahn der Destillationsapparat mit der Wasserpumpe ausgepumpt. Ist dies geschehen, so wird durch Umschaltung der Hähne und Oeffnen der Klemme die Wasserpumpe mit dem Barometerrohr und Heberohr in Verbindung gebracht, es wird dann das Quecksilber aus dem Reservoir in dem Zufluſsrohr bis in die Erweiterung des Fallrohres steigen und in letzteren fallend eine Menge Luft mitreiſsen. Aus der Vorlegeflasche flieſst das Quecksilber wieder in Sammelgefäſse, um von Neuem in Wirksamkeit zu treten. Damit nun das Quecksilber wieder in das Reservoir steigt, ist in dem Heberohr unten eine seitliche Oeffnung, durch die atmosphärische Luft eintritt und durch die von der Wasserpumpe erzeugte Verdünnung sich ausdehnend, das Quecksilber zum Ueberflieſsen in das Reservoir hebt; es sind also in dem Heberohr abwechselnd Säulen von Quecksilber und verdünnter Luft, welche letztere durch die Wasserpumpe immer wieder aus dem Apparat entfernt werden. Die Regulirung ist selbstthätig. Schwankungen im Wasserdruck folgt die Quecksilberpumpe sofort, und hört derselbe ganz auf, so hört auch die Pumpe auf zu arbeiten, ohne daſs ein Zurücktreten zu befürchten ist, da durch die Oeffnung des Heberohres stets Luft nachströmt. Der Apparat ist in seiner Behandlung absolut nicht subtil, auch braucht das Quecksilber nicht besonders rein zu sein. In einigen Tabellen führt sodann der Verfasser die Erniedrigung der Siedepunkte an, die er mit Hülfe seines Apparates erreicht hat, aus welchen hervorgeht, daſs gerade die Fortschaffung der letzten

Millimeter Druck eine wesentliche Erniedrigung der Siedepunkte zur Folge hat. Den Verkauf für Deutschland hat K. Kramer in Freiburg i. B., für Oesterreich Lenoir und Förster in Wien übernommen. *B.*

Georg W. A. Kahlbaum. Selbstthätige, stetig wirkende Quecksilberpumpe nach dem Sprengel'schen System [1]). — Die Pumpe dient zu physikalischen Zwecken und unterscheidet sich von der für chemische Arbeiten beschriebenen [2]) nur dadurch, dafs vor dem Quecksilberfallrohr zwei Luftfänge angebracht sind, welche verhindern sollen, dafs in das Quecksilberfallrohr mitgerissene gröfsere Luftsäulen, dieses ausfüllend, das Arbeiten der Pumpe zeitweilig unterbrechen. *B.*

F. Krafft. Ueber eine einfache Regulirungsvorrichtung zur Herstellung beliebiger Minderdrucke [3]). — Der Verfasser begegnet der Behauptung Kahlbaum's [4]), Verfasser habe die Einschaltung einer bei Vacuumdestillationen als Vacuumreservoir 'dienenden Flasche als Neuerung in Anspruch genommen. Die Einschaltung der Flasche ist Vorbedingung für die Regulirungsvorrichtung und soll nur dazu dienen, ein beliebiges, jedoch völlig constantes Vacuum zu erhalten; von einer Neuerung ist dabei nicht die Rede. Die Regulirungsvorrichtung selbst besteht in einer Röhre mit zwei Glashähnen, deren Einstellung man so bewerkstelligen kann, dafs dadurch jeder beliebige Minderdruck im Apparat hergestellt werden kann. *B.*

Edward W. Morley. Eine selbstthätige Quecksilberluftpumpe [5]). — Ist der Wasserdruck zum directen Betriebe einer Toepler'chen Luftpumpe zu schwach, so kann man mit Hülfe des vom Verfasser vorgeschlagenen Apparates dieselbe im Betriebe erhalten, auch wenn derselbe beliebig weit von der Pumpe aufgestellt ist; er gestattet auch, mehrere Pumpen gleichzeitig von derselben Leitung aus in Gang zu halten. Da eine Beschreibung des ziemlich complicirten Apparates ohne Figuren zu schwer verständlich werden würde, so mufs diesbezüglich auf die Originalarbeit verwiesen werden. *B.*

A. Stavenhagen. „Zur Gasentwickelung“ [6]). — Die Condensation des Wasserdampfes zu Tropfen in den an Entwickelungsapparaten brennbarer Gase befindlichen Leitungsröhren bewirkt ein Zucken oder Verlöschen der Flamme, das man dadurch zu

[1]) Ann. Phys. 53, 199—208. — [2]) Vorstehendes Referat. — [3]) Ber. 27, 1823. — [4]) Siehe oben. — [5]) Sill. Am. J. 47, 439—444. — [6]) Zeitschr. angew. Chem. 1894, S. 165.

verhindern versucht hat, dafs man die Gasleitungsröhre schräg abgeschnitten hat. Der Verfasser empfiehlt statt dessen an dem Rohre oberhalb des unteren Endes eine Oeffnung zu blasen, aus der das Gas ausströmt, während das Condenswasser aus dem Ende des Rohres abfliefst. *B.*

N. Teclu. Zur Frage der continuirlich wirkenden Gasentwickler[1]). — Nach einer Besprechung der bekannten continuirlich wirkenden Gasentwickler beschreibt Verfasser einen von ihm construirten Apparat, der die Vorzüge aller übrigen in sich vereinigt, indem er zugleich gestattet, Gasentwickelung und Säurezuflufs zu reguliren, eine zeitweilige, dann dauernde Trennung der Säure zu bewirken, während der Gasentnahme die Salzlösung zu entleeren, neue Säure und Entwickelungsmaterial in den Apparat zu bringen und leicht transportabel zu sein. In den oberen Boden eines kräftigen Holzgestelles ist ein oben mit einem Tubulus versehenes kugelförmiges Gefäfs eingehängt, das unten in einer Röhre endigt. Diese Röhre ragt durch den oberen Tubus eines zweiten, doppelt tubulirten, kugelförmigen Gefäfses bis nahe auf den Verschlufs des unten befindlichen zweiten Tubulus. Dieser Verschlufs besteht aus einem doppelt durchbohrten Kautschukstopfen, durch dessen Bohrungen zwei mit Hähnen versehene Glasröhren geführt sind, welche die Communication mit einem dritten gröfseren Gefäfs herstellen, das, nach unten spitz zulaufend, in einer Röhre endigt. Die eine der Hahnröhren erhebt sich nur wenig über dem Boden des zweiten Gefäfses und ist unten zu einer Spitze ausgezogen. Die zweite Hahnröhre hat die Gestalt eines ⊢ mit einem dreifach durchbohrten Hahn und ragt durch das ganze zweite Gefäfs hindurch. Der untere Ansatz des dritten Gefäfses endigt in einem flachen vierten Gefäfs, das am Boden einen Abflufshahn hat. Die beiden ersten Gefäfse dienen zur Aufnahme und Regulirung der Säure. Die erste Hahnröhre führt die Säure in das zur Aufnahme des Entwickelungsmaterials dienende dritte Gefäfs, das noch einen seitlichen Tubus trägt, um das Material einführen zu können. Die Gasentnahme geschieht durch die zweite Dreiwegehahnröhre. Die verbrauchte Säure fliefst durch den Rohransatz des dritten Gefäfses ab und sammelt sich im vierten, aus dem sie nach Bedarf abgelassen werden kann. In welcher Weise der Apparat functionirt, ist aus der Beschreibung ohne Weiteres ersichtlich; derselbe wird von W. J. Rohrbeck's Nachfolger in Wien geliefert. *B.*

---

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 33, 441—446.

C. Mirus. Ein neuer Gasentwickelungsapparat [1]). — Der Apparat besteht aus drei durch geeignete Röhren verbundenen Glasflaschen, die auf einander gesetzt sind. Die mittlere dient als Entwickelungsgefäfs; aus dieser gelangt das Gas in die untere Flasche, wo es gewaschen, dann in die oberste Flasche, wo es getrocknet wird, bevor es den Apparat verläfst. Der Apparat kann zum Entwickeln von Chlor, Schwefelwasserstoff, Wasserstoff und Kohlensäure benutzt werden. Er wird von der Thüringischen Glasinstrumentenfabrik von Alt, Eberhardt und Jäger, Ilmenau in Thür., fabricirt. *B.*

Hans Wolf. Ueber eine Modification des Kipp'schen Apparates [2]). — Um den Uebelstand der Kipp'schen Apparate, dafs sich am Boden der untersten Kugel eine concentrirte Salzlösung ansammelt, welche die unverbrauchte Säure von dem Entwickelungsmaterial abschliefst, zu beseitigen, wird der Kipp'sche Apparat nach dem Finkner'schen Princip umgeändert, indem das Trichterrohr etwas oberhalb der Einschnürung, zwischen der unteren und mittleren Kugel abgesprengt und beide letzteren Kugeln mit Säure gefüllt werden, so dafs das Trichterrohr einige Centimeter eintaucht. Durch Verdichtung des Gases in der mittleren Kugel wird die Säure durch die Röhre in die obere Kugel zu dem Entwickelungsmaterial gedrückt. Die Gasableitungsröhre sitzt auf dem oberen Tubulus. Ist die Ableitungsröhre durch einen Hahn geschlossen, so drückt das entwickelte Gas bald die Flüssigkeit in die unteren Kugeln zurück und die Entwickelung hört auf. Beim Oeffnen des Ableitungsrohres drückt das comprimirte Gas in der mittleren Kugel die Säure wieder nach oben. *B.*

André Bidet. Laboratoriumsapparat [3]). — Sicherheitsrohr. Dasselbe besteht aus einem Glascylinder, der nach oben und unten zugeschmolzen ist und oben ein seitliches Ansatzrohr besitzt, um Gasen den Austritt zu gestatten. Von oben ist in diesen Cylinder eine Trichterröhre bis nahezu auf den Boden eingeschmolzen, von unten bis zur halben Höhe des Cylinders eine schräg abgeschnittene Glasröhre, die auf den Kolben aufgesetzt wird. Die Trichterröhre endigt oben in einem cylindrischen Reservoir und hat am Boden desselben eine kleine Oeffnung, durch welche bei Aufhören des inneren Druckes die in dem Reservoir vorhandene Flüssigkeit in die Trichterröhre zurückfliefst. *B.*

F. Anderlini. Laboratoriumsapparate [4]). — Sicherheitsrohr.

---

[1]) Chemikerzeit. **18**, 314. — [2]) Daselbst, S. 486—487. — [3]) Compt. rend. **118**, 478—481. — [4]) Gazz. chim. ital. **24**, I, 150 ff.

Ein ∩förmiges Glasrohr, dessen einer Schenkel erweitert ist und in der Mitte eine Einschnürung hat, ist in ein weiteres längliches Glasgefäfs eingeschmolzen, welches oben einen kugelförmigen Trichter hat. Der andere Schenkel, welcher auf den betreffenden Apparat aufgesetzt wird, ist mit einem Glashahn versehen. *B.*

L. de Koninck. Ein neuer Schwefelwasserstoffapparat für den Laboratoriumsgebrauch [1]). — Der Apparat besteht aus einer weithalsigen Flasche, die am Boden zwei Tubuli hat, zur Aufnahme des Schwefeleisens. Die beiden Bodentubuli stehen durch Glasröhren mit einer dreihalsigen Woulf'schen Flasche in Verbindung. Die eine Glasröhre reicht bis auf den Boden letzteren Gefäfses, die andere ist ein ⊣-Rohr und endigt dicht unter dem Verschlufs der Flasche. Aufserdem ist an dieses Rohr mit einem langen Kautschukschlauch der Bodentubulus eines Säurereservoirs angeschlossen. Der obere Tubulus des Vorrathsgefäfses trägt eine Glasröhre zur Entnahme des Gases. Durch Heben und Senken des Säuregefäfses erreicht man die gewünschte Stärke des Gasstromes. Die verbrauchte Säure fliefst vermöge ihrer Schwere in die tiefer stehende Woulf'sche Flasche ab. Als Vorzüge dieses Apparates werden angeführt: die Constanz und leichte Regulirbarkeit des Gasstromes, Sparsamkeit im Materialverbrauch, vollständige Ausnutzung des Materials, Einfachheit in der Construction und Handhabung. Der Apparat kann auch zur Entwickelung von Kohlensäure- oder Wasserstoffgas benutzt werden. Den Vertrieb haben Max Kaehler und Martini in Berlin übernommen. *B.*

J. F. Liverseege. Ein neuer Schwefelwasserstoffentwickler [2]). — Die kleineren Schwefelwasserstoffentwickler leiden nach Verfasser an den Uebelständen, dafs die Einfüllöffnung für das Schwefeleisen zu eng ist, so dafs fast pulveriges Material in den Apparat gelangt, welches beständig Gas entwickelt, und dafs die Verbindung zwischen Säurebehälter und Entwickler zu eng und deswegen immer verstopft ist. Dagegen empfiehlt Verfasser einen Apparat, bestehend aus einem weithalsigen Pulverglas, in dem auf Glasscherben das Schwefeleisen in groben Stücken liegt. Die Flasche verschliefst ein Kork ganz dicht, durch den ein weites Trichterrohr für den Säurezuflufs bis auf den Boden des Glases reicht und ein zweimal rechtwinkelig gebogenes Glasrohr mit Hahn das Gas in eine Woulf'sche Flasche leitet, wo es gewaschen wird. Der Ueberschufs der Säure wird bei geschlossenem Glashahn durch den Gasdruck in das Trichterrohr getrieben und

[1]) Amer. Chem. Soc. J. **16**, 63—64. — [2]) Chem. News **70**, 95.

fliefst durch ein in diesem eingesetztes T-Stück, das während der Entwickelung durch einen Quetschhahn verschlossen war, in eine Flasche ab und kann wieder gebraucht werden. *B.*

H. A. Bishop. Schwefelwasserstoffentwickler [1]). — Der Apparat besteht aus einem grofsen Glasgefäfs mit einem Bleieinsatz zur Aufnahme des Schwefeleisens. Ein Deckel mit Gummidichtung wird durch Schrauben aufgeprefst. Durch den Deckel ragen verschiedene Röhren zur Entnahme des Gases, Zu- und Abflufs der Säure, die mit Quetschhähnen abgesperrt werden können. Besondere Vorzüge vor anderen Apparaten sind absolut nicht zu erkennen. *B.*

H. G. Schanche. Schwefelwasserstoffentwickler [2]). — Der Apparat besteht im Wesentlichen aus einem Thurm, wie sie für Trockenapparate gebraucht werden, der mit Schwefeleisen beschickt ist. Die obere Oeffnung führt in einem Kautschukstopfen das mit einem Hahn versehene Zuleitungsrohr von einem darüber angebrachten Säurebehälter und das ebenfalls mit einem Hahn versehene Gasleitungsrohr, welches das Gas durch eine kleine Waschflasche zu der Verbrauchsstelle führt. Der untere Tubulus des Thurmes ist ebenfalls mit einem Hahnrohr versehen, welches als Abflufs der verbrauchten Säure dient. *B.*

Werner Bolton. Nitrogenerator [3]). — Zur Erzeugung von reinem Stickstoff zu Vorlesungszwecken benutzt Verfasser die Eigenschaft des Aluminiums, in fein vertheiltem Zustande den Sauerstoff aus der Luft unter Hinterlassung der übrigen Bestandtheile derselben vollständig zu absorbiren. Um mit Aluminium einen continuirlichen Stickstoffstrom zu erhalten, verwendet Verfasser folgende Einrichtung: Drei ca. 40 cm lange Glasröhren von 4 cm lichter Weite, die sich unten verjüngen und in bauchigen Spitzen endigen, sind in einen hohlen Glasfufs eingeschmolzen. Die oberen Enden sind durch eingeschliffene hohle Stöpsel verschlossen und die erste und zweite davon durch einen Kautschukschlauch mit einander verbunden. Die zweite und dritte sind unten durch eine Glasröhre verbunden. In den hohlen Fufs kann durch eine seitliche verschliefsbare Oeffnung Quecksilberchloridlösung eingefüllt werden. Beschickt man nun die drei Röhren mit Aluminiumwürfelchen und kehrt den Apparat um, so amalgamiren sich diese und in dem Amalgam ist das Aluminium in feiner Vertheilung. Stellt man dann den Apparat aufrecht und

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 16, 48. — [2]) Daselbst, S. 868. — [3]) Chemikerzeit. 18, 1908—1909.

öffnet den Stöpsel des dritten Rohres, so kann man mit einem Aspirator durch die drei Röhren einen Luftstrom saugen und an dem unteren seitlichen Tubus des ersten Rohres hat man reinen Stickstoff, wenn man die durchgesaugte Luft vorher von Kohlensäure und Wasserdampf befreit hat. Bei richtiger Stärke des Luftstromes kosten bei den jetzigen Aluminiumpreisen 10 Liter Stickstoff ca. 1,5 Pfg. Wird der Apparat nicht gebraucht, so sind die Oeffnungen gut zu verschliefsen. Der Apparat ist bei Paul Altmann in Berlin zu beziehen. *B.*

Ch. M. van Deventer. Der hydrostatische Gasometer von van Marum [1]). — Der von Lavoisier construirte, sehr complicirte und theure Gasometer zum Auffangen, Messen und Ausströmenlassen von Gasen wurde von van Marum, der dessen Arbeiten fortsetzte, dadurch wesentlich vereinfacht, dafs er eine grofse, eingetheilte Flasche durch einen Heber mit einem Standcylinder verband und die durch eine Niveaudifferenz in den beiden Gefäfsen bedingte Wirksamkeit des Hebers durch einen Hahn am Boden des Cylinders und den Zuflufs des Wassers zu dem Cylinder regulirte. Steht die Flüssigkeit im Cylinder höher, so strömt ein in der Flasche enthaltenes Gas aus einer oberen Oeffnung der Flasche unter einem dieser Niveaudifferenz entsprechenden, constanten Druck aus. Die Menge des Gases wird an der Einleitung der Flasche abgelesen. Soll die Flasche mit Gas gefüllt werden, so saugt der Heber das Wasser aus der Flasche in den Cylinder und das Gas tritt durch die obere Oeffnung der Flasche ein. *B.*

C. Maull. Ueber einige neue Laboratoriumsapparate [2]). — Waschvorrichtung. Dieselbe besteht aus einer unten kugelförmig erweiterten Röhre nach Art der Schwefelsäurebehälter für Apparate zur Bestimmung des Schmelzpunktes. In dieselbe ragt bis auf den Boden eine unten erweiterte Gasleitungsröhre und oben eine Ableitungsröhre. Das Gas ist so gezwungen, bei verhältnifsmäfsig geringer Menge der Waschflüssigkeit eine hohe Säule derselben zu passiren. Der Apparat kann auch, wenn man stark erwärmen oder abkühlen will, mit Vortheil verwandt werden. *B.*

P. N. Raikow. Ueber einige Laboratoriumsapparate [3]). — *Verbesserte Wasch- und Absorptionsflasche.* Dieselbe ist entsprechend einer gewöhnlichen Waschflasche, die derart modificirt ist, dafs das Einleitungsrohr unten nicht abgeschnitten, sondern nach oben gebogen und spiralförmig umgewunden ist. Die Spirale

---

[1]) Chemikerzeit. 17, 836. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1894, S. 395—396; Chemikerzeit. 18, 1043. — [3]) Chemikerzeit. 18, 1996.

trägt einige kleinere Rohransätze, welche die Communication der in der Spirale stehenden Flüssigkeit mit der äufseren bewirken. Dadurch, dafs diese Röhrchen nach unten gerichtet sind, wird verhindert, dafs das Gas durch dieselben austritt, es kann nur nach oben aus der Spirale entweichen. Die Spirale kann auch von dem Leitungsrohr getrennt sein, doch zwar so, dafs letzteres unter einer unteren glockenförmigen Erweiterung der Spirale mündet. *B.*

Hugo Schiff. Reinigungsapparat für Elementaranalyse [1]. — Der vom Verfasser vorgeschlagene Reinigungsapparat für die zur Elementaranalyse verwendeten Gase unterscheidet sich von den gewöhnlichen Apparaten durch eine viel kleinere Form bei erhöhter Wirksamkeit. Derselbe besteht aus einer Flasche, auf deren eingeschliffenen Stöpsel ein Dreiweghahn aufgeschmolzen ist. Eine Röhre, die mit der einen Bohrung des Hahnes communicirt, reicht bis auf den Boden der Flasche. Auf der zweiten Bohrung ist eine 18 mm weite Röhre mit Aetzkalistücken aufgesetzt, welche von einem 9 mm weiten, mit Chlorcalciumstücken gefüllten Mantel umgeben ist. Das eintretende Gas passirt die erste Bohrung, die angesetzte Röhre, dann die Flasche, die zur Hälfte mit 50 proc. Kalilauge gefüllt ist, und gelangt durch die zweite Bohrung in dem Kalirohr aufwärts, in dem Chlorcalciumrohr abwärts steigend, zu einer am Fufse des letzteren angebrachten Oeffnung, von wo es zum Verbrennungsrohr geleitet wird. Durch eine Drehung des Hahnes wird die untere Flasche ausgeschaltet, und das Gas tritt sofort in das Kalirohr ein. Der Apparat wird von Greiner und Friedrichs in Stützerbach geliefert. *B.*

P. N. Raikow. Absorptionsapparat für die Elementaranalyse mit einem Hahn [2]. — Der nach dem Geifsler'schen Princip gebaute Apparat enthält die Ausführungs- und Einführungsöffnung für die Gase in einem hohlen Glashahn, der entsprechend zwei getrennte Gaswege enthält. Durch geeignete Drehung des Hahnes ist das Innere des Apparates von der äufseren Luft abgeschlossen. Der Liebig-Dittmar'sche Apparat kann nach demselben Princip abgeändert werden. *B.*

Th. Kyll. Absorptionsapparat [3]. — Der Apparat ist eine Modification dés Winkler'schen Schlangenrohres, das behufs Aufnahme einer gröfseren Menge von Absorptionsflüssigkeit und gröfserer Stabilität mit einem kleinen Erlenmeyer'schen Kölbchen versehen ist. Das Schlangenrohr ist dicht am Boden des-

---

[1] Chemikerzeit. **18**, 1904. — [2] Daselbst, S. 1997. — [3] Daselbst, S. 1006.

selben angesetzt und um dasselbe herumgelegt. Der Apparat ist bei F. Leybold's Nachfolger in Köln zu beziehen. *B.*

Th. Kyll. Kaliapparat [1]). — Der Apparat ist ein Liebig-scher, der aufgestellt werden kann, indem die mittlere Kugel die Form eines oben geschlossenen Erlenmeyer'schen Kölbchens erhalten hat; die Zuführungsröhre sitzt etwas tiefer als das Ableitungsrohr. Der Apparat wird von E. Leybold's Nachfolger in Köln in den Handel gebracht. *B.*

F. Anderlini. Laboratoriumsapparate [2]). — Kaliapparate. Dieselben bestehen aus drei ungleich grofsen Glaskugeln, die über einander stehend in entsprechender Weise durch Glasröhren mit einander verbunden und in einer gemeinsamen Glasbirne mit Fufs eingeschlossen sind. Das Gas tritt in die obere gröfste der inneren Kugeln ein, passirt die kleineren darunter befindlichen Kugeln, welche mit der Absorptionsflüssigkeit zum Theil gefüllt sind und tritt aus einer Ableitungsröhre des gemeinsamen Mantels aus. Die Ableitungsröhre kann noch mit einem angeschliffenen Aetzkaliröhrchen versehen werden, oder sie trägt zur Aufnahme des Aetzkalis ein kleineres, birnenförmiges Gefäfs mit eingeschliffenem Glasstöpsel und Ableitungsrohr. Durch Drehung des Glasstöpsels schliefst man den Apparat von der äufseren Luft ab. *B.*

F. Anderlini. Laboratoriumsapparate [3]). — Trockenapparate für Gase. Ein Chlorcalciumrohr für Elementaranalyse besteht aus zwei concentrischen Röhren, die durch einen gemeinsamen eingeschliffenen Glasstopfen verschlossen sind. Letzterer enthält zwei Gaswege. Durch einen derselben tritt das Gas in die innere Röhre ein, steigt in dieser abwärts, in der äufseren aufwärts und tritt durch den zweiten Gasweg des Stopfens aus. Durch eine Drehung des Stöpsels sind beide Wege von der äufseren Luft abgesperrt. Auf demselben Princip beruhen die in gröfserem Mafsstabe ausgeführten Trockenthürme. Dieselben können auch zweitheilig ausgeführt werden. Die beiden Theile sind vermittelst eines Glasschliffes auf einander gesetzt. Das Gas tritt durch eine seitliche Oeffnung des Schliffes durch eine Glasröhre im Inneren auf den Boden des unteren Gefäfses, passirt eine Reinigungsflüssigkeit und gelangt in den oberen Theil, wo es getrocknet wird. *B.*

P. N. Raikow. Chlorcalciumröhre mit einem Hahn [4]). — Eine U förmige Chlorcalciumröhre enthält die Eintritts- und Aus

---

[1]) Chemikerzeit. 18, 1006. — [2]) Gazz. chim. ital. 24, I, 150. — [3]) Daselbst, S. 150 ff. — [4]) Chemikerzeit. 18, 1997.

trittsöffnung der Gase in einem hohlen, mit zwei von einander getrennten Gaswegen versehenen Glashahn, durch dessen Drehung um 90° man die äuſsere Luft von dem Apparat absperren kann. *B.*

A. Gawalowski. Aerodekterkölbchen [1]). — Dieselben bestehen aus einem kugelförmigen Glasgefäſs, an welches nach unten eine Gasmeſsröhre angesetzt ist, die halbe $^1/_{10}$ ccm abzulesen gestattet. Auſserdem ist die Kugel oben mit einem Handgriff aus dickem Glase versehen. Der Nullpunkt der Meſsröhre schneidet genau mit dem unteren Rande derselben ab. Für Mineralwasserfabriken empfiehlt Verfasser Kölbchen von umgekehrter Form. Es ist hier die Meſsröhre auf die Kugel aufgesetzt. Der Niveauausgleich erfolgt bei diesem Kölbchen durch Eintauchen in ein gröſseres Gefäſs mit Wasser. Die Vorzüge des Apparates sind, daſs ohne Fehler in der Genauigkeit der Ablesung 100 oder 250, event. mehr Cubikcentimeter Saturations- oder Rauchgas abgemessen werden kann, daſs die Wärme der anfassenden Hand das Volumen des Gases nicht verändert und daſs mehrere derartige Kölbchen gleichzeitig in Gebrauch genommen werden können. Der Apparat nebst einem Stativ für mehrere Kolben ist bei Franz Hugershoff in Leipzig zu beziehen. *B.*

F. Meyer und H. Biltz. Apparat zum Bestimmen des specifischen Gewichtes von Gasen [2]). — Der Apparat besteht aus zwei gleich langen, aufrecht stehenden Röhren, die mit einem fast wagerecht gelagerten Manometer aus Glas verbunden sind. Das Manometer ist mit einer leicht beweglichen und das Glas gleichmäſsig netzenden Flüssigkeit gefüllt. Wird das eine Rohr mit dem Gase oder Gasgemisch, dessen specifisches Gewicht bestimmt werden soll, gefüllt, das andere Rohr mit Luft oder einem Gase, so wird die Flüssigkeit in dem Manometer verschoben. Die diese Verschiebung anzeigende Scala kann so eingerichtet sein, daſs sie direct das specifische Gewicht des Gases oder auch die Procente des einen Bestandtheiles eines Gasgemisches anzeigt. *Op.*

B. Rudolph. Um das Auskochen von Barometerröhren [3]) zu vermeiden, empfiehlt Verfasser, in das Rohr einige Cubikcentimeter mit Natronlauge geschüttelten Aether, dann das Quecksilber einzufüllen; alsdann das Rohr erst einem Strome warmen, später siedenden Wassers auszusetzen, bis keine Blasen von Aetherdampf mehr aufsteigen. Das Rohr ist alsdann vollständig frei von Luft und Aether. *B.*

---

[1]) Oesterr.-ungar. Zeitschr. Zuckerind. u. Landw. 23, 754; Ref.: Chem. Centr. 65, II, 1026. — [2]) D. R.-P. Nr. 77853. — [3]) Chemikerzeit. 18, 1193.

B. Maquenne. Ein neues Laboratoriumsbarometer[1]). — Das Instrument soll die Correcturen, die an anderen Barometern nothwendig sind, vermeiden oder sehr vereinfachen. Zu diesem Zwecke ist die Eintheilung der Röhre so berechnet, daſs sie den Niveauveränderungen in dem Gefäſse Rechnung trägt, wodurch die Reduction dieses Niveaus auf einen festen Punkt vermieden wird. Dem Barometer ist ein Thermometer beigefügt, welches den corrigirten Werth für einen mittleren Werth von 750 mm angiebt. Die Genauigkeit beträgt $^1/_{10}$ mm, was für die gewöhnlichen Rechnungen genug ist. Der Apparat ist kräftig gebaut und leicht transportabel. *B.*

Extraction und Destillation.

A. Wroblewski. Zur Dialyse[2]). — Der von Drechsel zur Dialyse angewandte Apparat erlaubt keinen continuirlichen Wasserstrom und der von Kühne angegebene Apparat schützt bei Anwendung des continuirlichen Wasserstromes die Substanzen nicht vor der Infection der in der Luft vorhandenen Mikroorganismen. Der vom Verfasser vorgeschlagene Apparat gewährt beide Vortheile. Der zur Dialyse dienende Apparat ist durch einen aufgeschliffenen Glasdeckel verschlossen, durch welchen mit einem Korken die das Waschwasser zuführende Glasröhre hindurchragt. Der Ab- und Zufluſs des Wassers wird durch einen am Boden des Gefäſses befindlichen Glashahn geregelt. Die Dialyse geschieht durch einen im Inneren des Gefäſses an Glasstäben aufgehängten Pergamentschlauch. Vor dem Gebrauch werden das Reservoir mit der Waschflüssigkeit und das Gefäſs mit dem Pergamentschlauch sterilisirt. Auch hat dieser Apparat vor dem Kühneschen den Vorzug, daſs er viel schneller arbeitet, weil die schwere Salzlösung unten abflieſst und das leichtere reine Wasser nur langsam nach unten sinkt, während es beim Kühne'schen Apparat umgekehrt ist. *B.*

Max Lehmann. Extractionsmühle[3]). — Zur Zerkleinerung von Samen, von welchen eine Oelbestimmung ausgeführt werden soll, benutzt Verfasser eine Mühle, welche vor anderen Zerkleinerungsapparaten den Vorzug hat, daſs nicht, wie bei diesen, ein Theil des Oeles in der Mühle hängen bleibt und sich der Bestimmung entzieht, sondern daſs hier nach der Zerkleinerung die

[1]) Bull. soc. chim. [3] **11**, 447. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1894, S. 692. — [3]) Chemikerzeit. **18**, 412.

ganze Vorrichtung in einen Soxhlet-Apparat gebracht werden kann und die ganze Probe, die nur gering zu sein braucht, ausgezogen wird. Die Mühle besteht aus einem Cylinder von Weifsblech, in welchen ein nach unten conischer Siebboden eingesetzt wird; in diesen pafst eine entsprechend geriffelte Walze, die an einer durch den Deckel gehenden Axe mit Kurbel sitzt und durch eine Spiralfeder in den Siebconus hineingedrückt wird. Durch Drehen der Walze wird die eingeführte Frucht zerquetscht und fällt in den Raum unter dem Siebconus auf einen Siebboden, dessen Löcher durch geringe Drehung eines zweiten, direct darunter befindlichen geöffnet oder geschlossen werden können. Ist die Zerkleinerung beendet, so wird Kurbel und oberer Deckel abgenommen, der Siebboden geöffnet und das Ganze in einen passenden Extractionsapparat gebracht. Der Apparat ist bei Kaehler und Martini zu beziehen. *B.*

E. Parker. Ein Extrationsapparat [1]). — Der zur Extraction von Substanzen mit Chloroform dienende Apparat besteht aus einem hohen, oben und am Boden mit einem Tubus versehenen Glasgefäfs, in welches die zu extrahirende Substanz mit etwas Chloroform hineingebracht wird. In einem Kochkolben bringt man Chloroform zum Sieden, dessen Dämpfe in einem aufgesetzten Kühler verdichtet werden und so durch eine an den Kühler angesetzte U förmige Röhre durch den oberen Tubus in das Extractionsgefäfs gelangen können. Der untere Tubus ist so mit dem Siedegefäfs verbunden, dafs, wenn das Chloroform in dem Extractionsgefäfs eine gewisse Höhe überstiegen hat, ein Theil desselben in das Siedegefäfs zurückfliefst, um von Neuem den Kreislauf zu beginnen. *B.*

L. Etaix. Ueber einen neuen Extractionsapparat [2]). — Der Apparat besteht aus einem Vorstofs, in dessen Abflufsrohr eine weite Glasröhre eingeschliffen ist, die oben eine seitliche Oeffnung hat. Die Röhre enthält in ihrem Inneren eine dünnere Röhre, die nach Art eines Hebers gebogen ist. Der kürzere Arm derselben ist etwas oberhalb des Schliffes angeschmolzen und communicirt mit dem Inneren des Vorstofses, der längere Arm reicht bis zum Ende der Abflufsröhre des Vorstofses. Bei Extractionen umgiebt man die eingeschliffene Röhre unten mit etwas Glaswolle, bringt hierauf die zu extrahirende Substanz und setzt das Ganze auf einen Kochkolben mit der Extractionsflüssigkeit. Die Dämpfe

---

[1]) Chem. Ind. Soc. J. 13, 1177—1178. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 11, 259—260.

derselben, die aus der oberen Oeffnung des eingeschliffenen Rohres austreten, werden in einem auf den Vorstofs aufgesetzten Kühler verdichtet und tropfen auf die Substanz, diese ausziehend. Hat sich in dem Vorstofs genügend Flüssigkeit angesammelt, so tritt der Heber in Wirksamkeit und führt die Flüssigkeit in den Kochkolben zurück. *B.*

Oma Carr. Modification von Knorr's Extractionsapparat [1]). — Der Apparat besteht aus einem unten mit engerem Ansatzstück versehenen Glasrohr, das mit Hülfe eines Dreiecks auf einen Kochkolben gesetzt ist. Ueber dem Glasrohr ist ein zweites gröfseres von derselben Form umgekehrt angebracht und mit einem Kork auf dem Hals des Kochkolbens befestigt, darauf ist ein Kühler aufgesetzt. Der Kochkolben kann beliebig grofs sein und ist zweckmäfsig ein Mafskolben mit glattem Rand. *B.*

M. Landsberg. Ueber Benzinextraction und Extractionsapparate [2]). — Verfasser berichtet über die Explosion eines Benzinextractionsapparates, der mit 0,5 Atm. Ueberdruck arbeitete, wodurch die Deckelschrauben, die bei der Schwierigkeit des Abdichtens des Apparates besonders stark in Anspruch genommen werden müssen, abgerissen wurden, der Deckel gehoben und der Inhalt des Apparates, drei schwere, schmiedeeiserne Einsätze von 2,4 m Durchmesser mit 1200 kg Extractionsgut, herausgeschleudert wurden, obwohl fast kein Benzin mehr im Kessel vorhanden war. Verfasser warnt daher vor der Anwendung von derartigen Druckapparaten, wenn das Verfahren sich auch ohne Anwendung derselben durchführen läfst. *B.*

V. Gernhardt. Ueber neue Siedegefäfse [3]). — Die Fehler und Störungen bei fractionirten Destillationen, welche durch Siedeverzögerungen verursacht werden, lassen sich leicht durch Anwendung von Siedegefäfsen verhindern, welche den Beckmann'schen Apparaten zur Molekulargewichtsbestimmung nachgebildet sind, insofern, als in den Boden des Gefäfses ein Stift eingeschmolzen ist, der ein anderes Wärmeleitungsvermögen besitzt als das Gefäfs selbst. Beckmann nimmt hierzu einen Platinstift. Der Verfasser nimmt einen solchen von rothem Einschmelzglas, der dieselben Dienste thut und den Vorzug gröfserer Billigkeit hat, so dafs auch gewöhnliche Laboratoriumsapparate damit versehen werden können. Die Apparate sind unter Nr. 23719 geschützt und bei Max Kaehler und Martini in Berlin zu beziehen. *B.*

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 16, 868—869. — [2]) Chemikerzeit. 18, 1447. — [3]) Zeitschr. anal. Chem. 33, 344—345.

F. Anderlini. Apparat für Vacuumdestillation[1]). — Derselbe besteht aus einer Glasglocke, welche auf eine in einer Unterlage drehbare Scheibe aufgesetzt ist. Die Glocke ist durch einen hohlen Stopfen verschlossen, durch welchen ein Vorstofs führt, an welchen das Abflufsrohr des Siedekolbens gelegt wird. Der Stopfen wird durch eine Klammer gehalten, so dafs sich nur die Glocke mit der drehbaren Scheibe, welche noch in einem kleinen Gestell eine Anzahl Vorlagen trägt, drehen läfst. Der Stopfen trägt noch einen kleinen Hahnfortsatz, an den die Luftpumpe angelegt wird. Als Siedekolben benutzt Verfasser solche, deren Hals zu einer Kugel erweitert ist und deren Abflufsrohr eine Länge von 50 bis 60 cm hat, wodurch bei hoch siedenden Substanzen die Anwendung einer besonderen Kühlung überflüssig wird. *B.*

E. Barillot. Ein neuer Fractionirapparat[2]). — Verfasser empfiehlt für fractionirte Destillationen einen Apparat, der dem Le Bel-Henninger'schen nachgebildet ist und nur einige horizontale Condensationskugeln mit Abflufs mehr enthält als dieser. Der Apparat wird in Glas und Metall ausgeführt. Eine nähere Beschreibung des Apparates behält sich Verfasser bis zur Veröffentlichung seiner analytischen Untersuchungen über die Alkohole vor. *B.*

Eugène Varenne. Neuer Apparat für fractionirte Destillation[3]). — Der Apparat unterscheidet sich von den anderen, dem gleichen Zwecke dienenden Apparaten dadurch, dafs er eine Colonne bildet, die aus einzelnen Elementen besteht, die nur durch zwei Röhren zusammenhängen, von denen die eine den Dampf führt, die andere zum Ableiten der condensirten Flüssigkeit dient. Vor jedem Element sind in dem Hauptdampfweg zwei Dreiweghähne eingeschaltet, welche gestatten, jedes Element nach Belieben ein- und auszuschalten. Der Apparat wird für Laboratoriumszwecke und für technische in Glas oder Metall ausgeführt. Aus einer Reihe von tabellarisch zusammengestellten Versuchsergebnissen geht hervor, dafs die Resultate mit dem vom Verfasser angegebenen Apparat, bei geringeren Dimensionen des letzteren, den theoretischen Werthen viel näher kommen als die mit dem Le Bel-Henninger'schen erlangten. *B.*

Marius Otto. Apparat für fractionirte Destillation[4]). — Eine Reihe von senkrecht stehenden eiförmigen Glaskugeln sind

---

[1]) Gazz. chim. ital. 24, I, 190. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 11, 929—931. — [3]) Daselbst, S. 289—292. — [4]) Daselbst, S. 197—200.

durch verschieden weite Glasröhren verbunden und etagenförmig in einem Winkel von ca. 20° gegen die Horizontale angeordnet. Die Fractionirung geschieht durch theilweise Condensation der Dämpfe an den Wandungen des Apparates und durch methodische Waschung der Dämpfe durch die condensirte Flüssigkeit. Aus dem Entwickelungskolben gelangen die Dämpfe durch weite Röhren in die Glaskugeln und werden hier zum Theil condensirt. Die condensirte Flüssigkeit fliefst, wenn sie eine gewisse Höhe in der Kugel erreicht hat, durch die unteren engen Röhren in den Entwickelungskolben zurück; ein anderer Theil der Flüssigkeit bleibt im unteren Theile der Kugeln zurück und mufs von den aus dem Entwickelungsgefäfs nachströmenden Dämpfen durchstrichen werden, wodurch letztere gewaschen werden. Derselbe Vorgang wiederholt sich nach einander in sämmtlichen Kugeln, die Condensationen in den einzelnen Kugeln werden nach oben zu immer reicher an dem leichter siedenden Bestandtheil und in den Kühler tritt schliefslich nur dieser ein. Es können natürlich beliebig viele derartiger Kugeln zu einem Apparate vereinigt werden, auch kann man aus mehreren kleineren Apparaten einen grofsen zusammensetzen. Es folgen einige Tabellen, in welchen die Resultate der Fractionirung mit obigem Apparat und dem von Le Bel und Henninger verglichen werden, wonach ersterer schneller und sicherer arbeitet, welcher Umstand allein auf die methodische Waschung, die bei anderen Apparaten fehlt, zurückgeführt wird. *B.*

C. W. Volney. Apparat für fractionirte Destillation[1]. — Der Apparat ist im Wesentlichen nicht sehr verschieden von dem Le Bel-Henninger'schen Destilliraufsatz und zeigt vor diesem keine Vorzüge. *B.*

W. C. Ferguson. Eine Einrichtung, beliebig viele Dampfdestillationen nach Bedarf ausführen zu können[2]. — Dieselbe besteht aus einem etwas geneigten Metallrohr, das an eine Dampfleitung angeschlossen ist. Dasselbe ist mit verschiedenen Ansatzstücken versehen, die durch Hähne verschlossen werden können, an welche man Destillationsgefäfse mit Hülfe von Kautschukschläuchen anschliefsen kann. Die Stärke des Dampfstromes läfst sich durch die vorhandenen Hähne reguliren. Das Ende des Metallrohres hat ein Abflufsrohr für das Condenswasser. Es ist mit dieser Einrichtung die Ueberwachung von fünf oder sechs Destillationen durch eine Person gleichzeitig möglich. *B.*

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. **16**, 160. — [2]) Daselbst, S. 150—151.

J. Walter. Kühler für Laboratorien[1]). — An Stelle der Liebig'schen Kühler, die für manche Zwecke nicht bequem genug sind, wird eine Kühlröhre[2]) benutzt, in die ein Glasrohr mit Wassercirculation hineingehängt wird. Viel intensiver als diese und besonders bei Substanzen, denen eine Berührung mit Metallen nichts schadet, wirkt ein solcher, dessen Kühlrohr einen sternförmigen Querschnitt hat. Die Condensation, selbst bei kleinen Abmessungen, ist sehr gut, aber die Herstellung ziemlich umständlich, und eine ziemliche Anzahl von Löthstellen machen die Anwendung in manchen Fällen bedenklich. Vermieden werden diese Uebelstände bei einer anderen Form, bei welcher das Wassercirculationsrohr aus einer dünnen Metallröhre spiralförmig gebogen ist, entsprechend der Weite des Gefäfses, in welches der Kühler hineingehangen werden soll. Durch Aufrollen um eine Glasröhre von der für den Kühler gewünschten Weite kann man aus einem Kupferrohr von 2 mm lichter Weite sehr leicht einen solchen Kühler mit beliebig grofser oder kleiner Kühlfläche herstellen. Der Apparat eignet sich sehr gut als Rückflufskühler bei Extractionsapparaten, aber ebenso gut auch für Destillationen. Bei der fractionirten Destillation kann er als Dephlegmator benutzt werden, indem man, entsprechend den verschiedenen für die Fractionirung gewünschten Temperaturen, entweder Luft, oder kaltes oder erwärmtes Wasser oder Wasserdampf im Gegenstrom zu den aufsteigenden Dämpfen durch den Apparat streichen läfst. Für weitere Gefäfse kann man auch Doppelspiralen herstellen, die in einander liegen. Als Material können, aufser Kupfer, besser verzinntes oder vernickeltes Kupfer, Platin oder Silber oder mit diesen Metallen plattirte Kupferröhren verwendet werden. *B.*

Elwyn Waller. Laboratoriumsapparate[3]). — *Kühler.* Das Abflufsrohr eines mit eingeschliffenem Glasstopfen versehenen Destillirkolbens ist mit einem Schlangenkühler verbunden, dessen Zinnröhre behufs besseren Ausfliefsens des Destillates im Zickzack gebogen ist. — Dazu drehbarer Reagensglashalter. Unter das untere Ende der Kühlerröhre kann mit Hülfe einer Drehscheibe, auf welcher acht bis zehn Proberöhren kreisförmig aufgesetzt sind, jede einzelne dieser Röhren untergeschoben werden, so dafs man entsprechend viel Fractionen auffangen kann. *B.*

André Bidet. Laboratoriumsapparate[4]). — Kühler mit innerer Wassercirculation. Zum Unterschied von den gewöhnlichen Kühlern,

---

[1]) J. pr. Chem. **49**, 44—48. — [2]) Dingl. pol. J. **251**, 369. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. **16**, 869—873. — [4]) Compt. rend. **118**, 478—481.

bei denen die Dämpfe in einem dünnen, von Wasser umspülten Rohre condensirt werden, besteht der hier empfohlene aus einer einseitig geschlossenen Glasröhre, die von einer in geeigneter Weise doppelt tubulirten weiteren Glasröhre umgeben ist. Das Kühlwasser circulirt in dem inneren Rohr, während das äufsere weitere von den zu condensirenden Dämpfen erfüllt ist. *B.*

André Bidet. Laboratoriumsapparate [1]). — Umkehrbarer Vorstofs für Kühler. Für gewisse Operationen, die mit aufsteigendem und gleich darauf mit absteigendem Kühler ausgeführt werden müssen, empfiehlt Verfasser folgende Einrichtung. Eine Glasröhre, die auf einen Kochkolben aufgesetzt werden kann, ist mit zwei Tubulaturen versehen, die eine aufwärts gerichtet als Vorstofs für einen Rückflufskühler, die andere abwärts gerichtet nach Art der Abflufsröhre eines Destillirkolbens. Die beiden Tubulaturen sind in derselben Höhe. In dieser Röhre läfst sich eine zweite mit geringer Reibung drehen; dieselbe hat in der Höhe der beiden Ansätze eine seitliche Oeffnung, so dafs durch Drehung der inneren Röhre bald der absteigende, bald der ansteigende Ansatz mit dem inneren Gefäfs in Verbindung gebracht werden kann. Die innere Röhre ist durch einen Kautschukstopfen verschlossen, durch welchen nach Bedarf ein Tropftrichter oder Thermometer eingeführt werden kann. *B.*

C. J. Brooks. Ein Reagensglaskühler [2]). — Eine Glaskugel ist an der oberen Seite nach innen gewölbt, so dafs dadurch eine Höhlung entsteht, welche eine Kühlflüssigkeit aufnehmen kann. Gegenüber der Höhlung ist ein Glasrohr an die Kugel angesetzt, in welchem die an der Höhlung condensirten Flüssigkeitstropfen abfliefsen können. Ein zweites Glasrohr ist schräg seitwärts an die Kugel angeblasen, als Zuleitung der zu condensirenden Dämpfe. Der Apparat kann bei der Destillation sehr geringer Flüssigkeitsmengen Verwendung finden. *B.*

Carl Lehmann. Zerlegbare thönerne Kühlschlangen mit genau eben abgeschliffenen Stofsflächen [3]). — Die aus einem Stück bestehenden Kühlschlangen, die in der chemischen Industrie die mannigfachste Anwendung finden, leiden an dem Uebelstand, dafs sie nicht reparaturfähig sind, weil andere Rohrstücke nicht in die Schlange eingedichtet werden können. Die zerlegbare Kühlschlange des Verfassers zeigt diesen Uebelstand nicht, indem die einzelnen Rohrstücke, aus welchen die Schlange in beliebiger

[1]) Compt. rend. **118**, 478—481. — [2]) Chem. News **76**, 239. — [3]) Chemikerzeitung **18**, 533—534.

Gröfse zusammengesetzt werden kann, mit eben abgeschliffenen Stofsflächen versehen sind, welche, auf einander geprefst, vollständig dicht halten. Derartige Apparate sind von der Firma Carl Lehmann in Muskau O. L. zu beziehen. *B.*

F. Anderlini. Laboratoriumsapparate [1]). — Dephlegmator. Derselbe besteht aus einer Kühlschlange, deren Verlängerung ein Kugelrohr bildet. Beide sind durch verticale Glasröhren zur Vergröfserung der Kühlfläche und besseren Abflufs der Condensflüssigkeit mit einander verbunden.

Brenner. Thermometer. Oefen.

P. N. Raikow. Vorrichtung zum automatischen Anzünden oder Auslöschen der Gasflammen in einer bestimmten Zeit [2]). — An einem verticalen Stativ ist eine horizontale eiserne Gasleitungsröhre befestigt, die zu einem Brenner führt und durch einen Hahn regulirt werden kann. Der Griff des Hahnes ist ein eiserner Hebel, der am Ende verdickt ist und in einer Spitze endigt. An dem Stativ ist ferner ein Wagebalken angebracht, der an dem einen Ende eine eingetheilte Mariotte'sche Flasche trägt und an dem anderen Ende die Spitze des Hahnhebels. Der Hebel ist um ein Geringes schwerer als die leere Flasche und wird, wenn diese mit Wasser gefüllt ist, in horizontaler Lage festgehalten. Will man die Flamme nach einer bestimmten Zeit auslöschen, so beschickt man die Flasche mit der Menge Wasser, welche in dieser Zeit aus derselben ausfliefsen würde; ist das Wasser abgetropft, so giebt der Wagebalken dem Gewicht des Hebels nach, derselbe reifst sich los, gelangt in eine zur ersten senkrechte Lage und verschliefst den Hahn. Will man den Brenner nach einer bestimmten Zeit anzünden, so entzündet man im Brenner ein regulirbares Stichflämmchen, legt bei geschlossenem Hahn den Hahnhebel auf den Wagebalken, belastet die Flasche mit der der gewünschten Zeit entsprechenden Menge Wasser und läfst abtropfen. Hat sich die Flasche entleert, so öffnet der fallende Hebel den Gashahn und die Stichflamme entzündet den Brenner. *B.*

Bunsenbrenner mit Sicherheitskorb der „Gasmesser- und Gasapparaten-Fabrik der Actiengesellschaft für Wasserleitungen, Beleuchtungs- und Heizungsanlagen in Wien“ [3]). — Um feuergefähr-

---

[1]) Gazz. chim. ital. 24, I, 150 ff. — [2]) Chemikerzeit. 18, 1448. — [3]) Daselbst, S. 1072.

liche Flüssigkeiten auf der Flamme erhitzen zu können, ist die Flamme des Bunsenbrenners nach dem Davy'schen Princip mit einem Cylinder aus Drahtnetz umgeben, der oben und unten durch Eisenblechplatten geschlossen ist. Die untere Platte hat eine verschliefsbare Oeffnung zum Anzünden des Brenners; auch die Luftzuführung ist mit Drahtnetz überzogen, um bei zurückgeschlagener Flamme ebenfalls die nöthige Sicherheit zu gewähren. Beim Erhitzen von Alkohol, Aether, Benzol, Toluol, Petroläther etc. gewährt das Drahtnetz genügenden Schutz, nicht aber bei Schwefelkohlenstoff, wegen seiner sehr niedrigen Entzündungstemperatur. *B.*

G. Barthel. Benzinkocher „Mignon" [1]). — Derselbe soll eine Verbesserung der früher [2]) beschriebenen Benzinbrenner sein. Er besteht aus einem mit Füllschraube versehenen Behälter und dem regulirbaren Brenner, der durch ein bis auf den Boden des Behälters ragendes Metallrohr getragen wird. Durch Erwärmen des Brenners mittelst einer geringen Menge Spiritus oder Benzin in einer kleinen Rinne des Behälters wird das Brennmaterial in den Brenner gedrückt, hier vergast und mit Luft gemischt, so dafs es aus den feinen Oeffnungen des Brenners mit blauer, ringförmiger Flamme verbrannt werden kann. Als besondere Vortheile werden das ruhige, fast geräuschlose Brennen, die bedeutende Heizwirkung und die leichte Regulirbarkeit der Flamme angeführt. *B.*

Dochtloser Benzinkocher von G. Barthel in Dresden [3]). — Derselbe hat vor den früheren [4]) Constructionen den Vortheil, dafs durch Auswechselung der Brenneraufsätze eine ein- bis vierfache Bunsenflamme, eine Gebläseflamme und Kochflamme auf demselben gebrannt werden kann. Durch Drehung der Luftregulirungshülse wird die Bunsenflamme in eine brausende heifse Gebläseflamme verwandelt. Es sind dreierlei Brennerröhren und zweierlei Kochbrenneraufsätze für verschieden starke Flammen beigegeben, auch kann die Ausströmungsdüse des Gases leicht ersetzt werden. Die Kochbrenner gestatten, 1 Liter Wasser in sechs bis sieben Minuten zum Sieden zu erhitzen. *B.*

R. Irvine. Neue Form der Lampe zum Brennen von Paraffinölen mit rauchloser Flamme für den Laboratoriumsgebrauch [5]). — Die vom Verfasser construirte Lampe gestattet, Paraffinbrennöl

---

[1]) Chemikerzeit. **18**, 884. — [2]) JB. f. 1893, S. 254. — [3]) Chemikerzeit. **18**, 1401. — [4]) JB. f. 1893, S. 254; vorstehendes Referat. — [5]) Chem. Soc. Ind. J. **13**, 1167.

zur Erzeugung einer Bunsenflamme zu verwenden und ist der von B. A. Hjorth u. Co. nachgebildet. Ein luftdichtes Reservoir trägt einen Brenneraufsatz, an welchem auf halber Höhe eine Rinne angebracht ist zur Aufnahme einer geringen Menge Weingeist, mit Hülfe dessen man ein Röhrchen glühend machen kann. Durch eine kleine Luftpumpe, die sich an dem Reservoir befindet, wird das Oel in das glühende Röhrchen gepreſst und hier verdampft. Die Dämpfe treten durch eine enge Oeffnung des Röhrchens aus und können am oberen Rande des Brenners in einer nicht leuchtenden Flamme verbrannt werden. Durch eine Schraube des Reservoirs kann der Druck aus diesem herausgelassen werden, und die Flamme verlöscht. Der Oelverbrauch ist ein sehr geringer und Gefahr des Zurückschlagens der Flamme ausgeschlossen, so lange das Reservoir unter Druck steht. *B.*

Herbert-Lembeck. Selbstthätige Spiritusgebläselampe [1]). — Dieselbe besteht aus einem Kessel mit Füllschraube, durch welche ca. 180 ccm Alkohol eingefüllt werden können. Auſserdem ist eine Regulirungsschraube angebracht, mit Hülfe deren das Ausströmungsventil auf eine beliebige Flammenstärke gestellt werden kann. Mit Hülfe eines besonderen Brenners wird der Spiritus in dem Kessel zum Sieden erhitzt, und nach Wegnahme der Flamme werden die Gase an der Ausströmungsöffnung in der Kesseldecke entzündet. Man kann der Flamme durch Brenneraufsätze eine beliebige Form geben. Durch Schlieſsen des Ventils bringt man die Flamme zum Verlöschen. Die Flamme brennt nur mit höchstgrädigem Spiritus gut und dann unökonomisch; daher reicht die geringe Füllung nur für sehr kurze Zeit. *B.*

H. N. Warren. Ein elektrisches Gebläse [2]). — Um die Schwierigkeit, welche beim Leuchtgassauerstoffgebläse darin besteht, daſs die Temperaturen der einzelnen Theile der Flamme zu unregelmäſsig sind, zu vermeiden, wird ein Gebläse empfohlen, das durch elektrolytisch entwickelten Wasserstoff und Sauerstoff gespeist wird. Der Apparat besteht aus einem U-Rohr auf starkem Fuſs, in dessen beide Schenkel Platinelektroden eingeschmolzen sind, mit Hülfe deren angesäuertes Wasser zerlegt wird. Auf das U-Rohr ist das Gebläse aufgesetzt, in welchem die Gase auf dem gewöhnlichen Wege gemischt und verbrannt werden. Die Regulirung der Flamme geschieht durch die des elektrolysirenden Stromes. In ähnlicher Weise kann auch ein Schmelzofen eingerichtet werden. *B.*

---

[1]) Zeitschr. Ver. Rüb.-Ind. 1894, S. 104—106; Ref.: Chem. Centr. 65, I, 709. — [2]) Chem. News 69, 27.

H. Brearly. Spiralförmiges Gebläse[1]. — Ein Rundkolben ist durch einen Kork verschlossen, durch dessen Bohrung ein zweimal nach derselben Seite rechtwinkelig gebogenes Glasrohr führt. An dem äufseren Ende desselben ist mit einem leicht beweglichen Kautschukschlauch ein kleiner Fractionirkolben befestigt, dessen Abflufsrohr zu einer Spitze ausgezogen ist. Bringt man in dem Kolben Methylalkohol zum Sieden, so tritt der Dampf an der Spitze des Rohres vom Fractionirkolben aus und kann hier entzündet werden. Man kann nun die Flamme so drehen, dafs der Alkohol durch dieselbe im Sieden erhalten wird und hat damit auch eine Regulirung für die Flamme selbst. *B.*

F. Salomon. Einige Anwendungen des Barothermoskops und der absoluten Millesimalscala in Theorie und Praxis[2]. — Der Verfasser giebt für die Verwendung des Barothermoskops, unter Einführung der von ihm[3]) vorgeschlagenen Aenderung der Temperatur- und Barometerscala, einige Beispiele, aus denen die Zweckmäfsigkeit und Einfachheit des Verfahrens besonders klar erkannt werden soll. Bezeichnet V_0 das Volumen bei 0° C., V das Volumen bei der Beobachtungstemperatur, T die Grade Salomon, so ist das auf die Normaltemperatur 0° C. bei Anwendung der Millesimalscala reducirte Volumen eines Gases $V_0 = \frac{V.1000}{T}$. Für die Reduction eines Gases auf Normaldruck ergiebt sich bei Anwendung der Milliatmosphäre $V_0 = \frac{V.P}{T}$ als Normalvolumen eines trockenen Gases. Für die Reduction feuchter Gase ergiebt sich unter denselben Bedingungen $V_0 = \frac{V.P-f}{T}$, wenn f die Tension des Wasserdampfes in Milliatmosphären. Die drei vorstehenden Reductionen in eine Formel zusammengefafst, ergiebt $V = \frac{V_0 . T}{P-f}$. Die Umrechnung des Thermometer- und Barometerstandes erfolgt nach einer auf graphischem Wege erhaltenen Tabelle oder aus den Tabellen von Landolt und Börnstein. Der Verfasser geht dann dazu über, durch einige Beispiele die Anwendbarkeit seines Barothermoskops für gasanalytische Untersuchungen darzuthun. Man kann es als Luftthermometer benutzen und erhält $T = \frac{V^b . P}{1000}$, wenn V^b das am Instrument a[illegible]

[1]) Chem. News 69, 288. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1894, S. 687—6[illegible] — [3]) JB. f. 1892, S. 272.

gelesene Volumen und P den Druck in Milliatmosphären bedeutet. T ist in absoluten Graden der Millesimalscala angegeben. Es ergiebt sich ferner $P = \frac{T.1000}{V^b}$, wenn man die Temperatur in absoluten Graden kennt, und hat so eine Anwendung des Instrumentes als Barometer, bei welchem die Temperaturcorrection, wie sie bei Quecksilberbarometern nothwendig, ausfällt. Da das im Barothermoskop vorhandene Luftvolumen unter genau denselben Bedingungen steht, wie ein anderes zu beobachtendes Gasvolumen, so erhält man sofort den Volumenstand des letzteren bei Normaldruck und -temperatur, wenn man das abgelesene Gasvolumen mit dem reciproken Werth der Barothermoskopgrade multiplicirt. Handelt es sich um ein ganz oder theilweise feuchtes Gas, so berechnet man zunächst aus dem abgelesenen Volumen V^b des trockenen Gases das des feuchten V^{bf} nach der Formel $V^{bf} = \frac{V^b.1000}{1000 - f}$ und erhält dann V^0 des zu bestimmenden Gases aus der Gleichung $V^0 = \frac{V^f.1000}{V^{bf}}$. Bei theilweiser Sättigung des Gases mit Feuchtigkeit bedeutet in denselben Formeln f den hygrometrisch gemessenen Feuchtigkeitsgrad. Die Gewichte der Gase bei verschiedenen Temperaturen und Drucken erhält man, das Gewicht derselben bei 0° und 760 mm Druck = 1 gesetzt, durch Division mit den entsprechend gefundenen Barothermoskopgraden. Der Verfasser giebt dann eine Tabelle, nach welcher für jeden Druck und jede Temperatur aus den Molekulargewichten, nach Bestimmung des Volumenzustandes mit Hülfe des Barothermoskops, das Gewicht sofort abgelesen werden kann, was für technische Gasanalyse und für Vorlesungsversuche ausreichend genau ist. Auch die Reduction einer Wägung auf den luftleeren Raum läfst sich mit Hülfe des Barothermoskops sehr leicht ausführen. Bei meteorologischen Untersuchungen benutzt der Verfasser seine Instrumente zur Bestimmung der Schwere der Luft, was noch dadurch vereinfacht wird, dafs, abgesehen vom Feuchtigkeitsgehalt der Luft unter Berücksichtigung der Temperatur und des Druckes, man die Luftgewichte an der Scala der eigens zu diesem Zwecke nach Art der Aneroidbarometer eingerichteten Instrumente neben der Volumentheilung ablesen kann. Da die Höhenmessung nichts weiter ist als eine Bestimmung des Gewichtes der Luftsäule in Millimetern Quecksilber, die wir durchsteigen, so kann das Barothermoskop oder der Luftschweremesser auch hierzu mit Vortheil angewandt werden und die Anwendung der complicirten Babinet-

schen Formel wird hierdurch ganz überflüssig. Eine weitere Vereinfachung mancher Rechnungen würde noch dadurch erzielt, dafs man auch die Einheit für den Normaldruck dem absoluten Mafssystem entnähme, wie schon Ostwald den Druck von einer Million Dyn als Einheit in Vorschlag bringt. Die dadurch bedingte Umrechnung der Schmelz- und Siedepunkte, Molekularvolumina u. s. w. würden dann bei gleichzeitiger Anwendung der vom Verfasser vorgeschlagenen absoluten Temperaturscala sicher weitere einfache Beziehungen der Naturkräfte ergeben. *B.*

C. Mirus. Der Werth der Toluolthermometer [1]). — Verfasser wendet sich gegen die wissenschaftlich falschen Begründungen, welche für den Werth des Toluols als Thermometerflüssigkeit angegeben werden. Gegen die Anwendung des Toluols sprechen seine 60 Mal geringere Wärmecapacität als die des Quecksilbers, d. h., dafs ein Volumen Quecksilber 60 Mal so schnell die Temperatur annimmt, als dasselbe Volumen Toluol; ferner sprechen dagegen die Schwierigkeiten, unter denen das Toluol vollkommen wasserfrei zu erhalten ist, indem Spuren von Wasser beim Messen von tiefen Temperaturen zu Eiskrystallen erstarren und die Beweglichkeit des Index im Minimumthermometer hemmen. *B.*

W. Niehls. Ein verbessertes Quecksilberthermometer für hohe Temperaturen [2]). — Ein Thermometer für Temperaturen von 100 oder 180 bis 550° stellt Verfasser aus Jenaer Borosilicatglas her mit direct eingebrannter schwarzer Scala. Das Thermometer wird gefüllt mit Quecksilber und Kohlensäure unter einem Druck von 20 Atm. Nach der Füllung wird das Thermometer erhitzt und von 5 bis 5° graduirt. Nach Entfernung der Füllung wird die Scala mit schwarzer Emaille gefärbt und letztere in einer Muffel eingebrannt. Die Behandlung in der Muffel soll verhindern, dafs das Thermometer zu hohe Ablesungen giebt. Aufserdem soll ein Emaillestrich auf der Rückseite des Thermometers die Ablesung erleichtern, an Stelle des Emailleglasstreifens, der, auf der Rückseite eingeschmolzen, bei den hohen Temperaturen wegen der Verschiedenheit der Ausdehnungscoëfficienten der beiden Gläser ausgeschlossen ist. Die eingebrannten Emaillen sind äufserst widerstandsfähig gegen starke Säuren und andere Agentien. *B.*

Barillé. Thermometer mit elektrischer Temperaturankündigung für Laboratoriumstrockenschränke [3]). — Das Thermometer besteht aus einer länglichen Kugel nebst Rohr, das eine Scala

---

[1]) Chemikerzeit. **18**, 331. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. **16**, 396—398. — [3]) J. Pharm. Chim. **29**, 367—369; Compt. rend. **118**, 246—248.

eingeätzt enthält. Der obere Theil des Rohres ist erweitert. In die Kugel ist ein Platindraht eingeschmolzen, der in das Quecksilber ragt. Ein zweiter Platindraht ist von oben in die Erweiterung der Röhre eingeführt und reicht ungefähr bis zur eigentlichen Röhre. Um letzteren Draht ist mit wenigen Windungen ein anderer Draht herumgelegt, dessen oberes Ende an ein Stahlstäbchen angelöthet ist, welch letzteres durch einen aufserhalb der Röhre befestigten kleinen Hufeisenmagneten gehalten wird und bewegt werden kann, so dafs das untere Ende des Drahtes auf jeden Punkt der Scala eingestellt werden kann. Der Raum über dem Quecksilber ist mit einer geeigneten Flüssigkeit gefüllt, durch welche alle Luft aus dem Apparat verdrängt wird und die Beweglichkeit der Fäden vermehrt wird, z. B. Orthotoluidin oder Aethylorthotoluidin. Das ganze Thermometer steckt in einer Messinghülse mit Fenstern zum Ablesen der Scala. Die beiden eingeschmolzenen Drähte endigen aufsen in zwei Klemmen, welche gestatten, den Apparat in eine elektrische Klingelleitung einzuschalten, wodurch ein Ueberschreiten der durch die Einstellung des Drahtes gewünschten Temperatur sofort angezeigt wird. Das Instrument kann für hohe und tiefe Temperaturen mit gleicher Sicherheit angewandt werden, auch lassen sich solche herstellen, die nur ein bestimmtes Temperaturintervall, z. B. 50°, umfassen, wobei die Eintheilung der Scala natürlich verfeinert werden kann. Auch für medicinische Zwecke kann das Instrument Verwendung finden. *B.*

E. C. C. Baly und J. C. Chorley. Ein neues Thermometer für höhere Temperaturen[1]. — Das Thermometer, äufserlich den gewöhnlichen Thermometern ähnlich, enthält eine flüssige Natrium-Kaliumlegirung vom Siedep. 700° und Gefrierp. — 8°. Die Eintheilung ist erst von 200° an durchgeführt. Damit das Instrument die gebräuchliche Gröfse nicht überschreitet, trägt die Röhre etwa 12 cm über dem Gefäfs eine Erweiterung. Der Raum oberhalb der Legirung ist mit reinem Stickstoff gefüllt, der unter einem Drucke steht, der bei Rothgluth 1 Atm. beträgt, wodurch beim Weichwerden des Glases eine Deformation vermieden wird. Da bei höherer Temperatur zwischen dem Glas und der Legirung eine Reaction eintritt, die das Gefäfs dunkelbraun färbt, so werden die Thermometer, bevor sie eingetheilt werden, längere Zeit auf diese Temperatur erhitzt, wodurch der Zustand des Instrumentes permanent wird. Es darf nur das Gefäfs und nicht

[1]) Ber. 27, 470—471.

mehr als 9 cm der Röhre erhitzt werden, nicht aber die e
wähnte Erweiterung. Es wird hierdurch der Fehler, der dadu
steht, dafs die Legirung bei verschiedenen Temperaturen u
Ausdehnung hat, compensirt. Das Instrument ist bei Ba
Tatlock, Cross Street Hatton Garden, London, zu haben.

Dürr'sches Luftpyrometer [1]). — Dasselbe besteht au
Porcellankolben, in welchem eine Menge Luft abgeschlo
und der zu messenden Temperatur ausgesetzt wird. I
steht durch eine kupferne Capillarröhre mit einer Gl
Verbindung, welche in einem gröfseren Gefäfs auf P
derart schwimmt, dafs bei einer Veränderung des Luftv
in dem Porcellanrohr und der Glocke das dadurch b
Heben und Senken der Glocke auf einen Zeiger übertrag
dessen Stellung an einer Scala abgelesen werden kann. V
Gebrauch wird das Pyrometer auf eine bestimmte Tem
eingestellt. Während des Versuches hat man den Einfl
Barometerschwankungen und der Aufsentemperatur auf d
meter zu reguliren, was mit Hülfe eines Compensators ge
eines U förmig gebogenen, an einer Seite kugelförmig erw
und geschlossenen Glasrohres, in welchem ein Luftvolume
Paraffinöl abgesperrt und auf eine bestimmte Marke am
Schenkel eingestellt ist. Die Ursachen, welche eine Niv
schiebung im Compensator bewirken, wirken auch auf die S
der Glocke im Pyrometer, und man hat es durch versc
am Apparat angebrachte Hähne in der Hand, durch Ein
oder Absaugen von Luft den gewünschten Stand des Zeig
des Compensators herzustellen.

Hanns v. Jüptner. Ein neues Luftpyrometer [2]). -
von Meyerson und Karlander construirte Apparat best
einer aus bestem Porcellan angefertigten Pyrometerröhre,
zu messenden Temperatur ausgesetzt wird und durch ein C
rohr mit einer Manometerfeder verbunden ist, welche sich
den Druck der im Pyrometergefäfs abgeschlossenen un
Erwärmen sich ausdehnenden Luft entsprechend spannt un
Zeiger über eine Scala führt, an welcher die Temperature
abgelesen werden können. Damit das Instrument bei hohe
peraturen keinem zu grofsen Druck ausgesetzt ist, ka
Füllung auch verdünnte Luft oder ein anderes durch hoh
peraturen nicht zersetzliches verdünntes Gas verwandt

[1]) Berg- u. Hüttenm. Zeitg. 53, 443—444. — [2]) Oesterr. Zeitsc
u. Hüttenw. 34, 409—410.

Um Beeinflussungen des Instrumentes durch äufseren Luftdruck und Temperatur auszuschliefsen, ist der Mefsapparat in einen luftdicht schliefsenden Behälter eingesetzt. Das Instrument kann von Otto Meyerson in Stockholm zum Preise von 230 Mk. bezogen werden. *B.*

Roberts-Austen. Neuere Fortschritte in der Pyrometrie [1]). — Der Verfasser giebt eine Uebersicht über die Methoden, nach denen höhere Temperaturen, als das Quecksilberthermometer angiebt, gemessen werden können. Von den älteren werden erwähnt: die Methode von César Becquerel aus dem Jahre 1826 mit Hülfe eines aus Platin und Palladium zusammengesetzten Thermoelementes; von Prinsep mit einem Luftthermometer mit metallischem Kolben, von Pouillet 1836 durch ein Luftthermometer mit einem Platinkolben, von Joule 1859 durch ein Thermoelement aus Kupfer und Eisen u. s. w. Eine neue Phase in der Entwickelung der Hochtemperaturmessungen begann mit den Arbeiten von William Siemens, der die Veränderung der Leitfähigkeit eines Metalles für den elektrischen Strom zur Grundlage seiner Beobachtungen machte. Seit 1880 sind hauptsächlich zwei Methoden der Pyrometrie in Anwendung, entweder unter Anwendung des Luftthermometers oder der Thermoelemente. Besonders wichtig wurde das von Le Chatelier 1889 hergestellte Thermoelement aus Platin und einer Legirung von Platin mit 10 Proc. Rhodium, welches sehr schnell die Temperaturen annimmt, einen äufserst kleinen Raum verlangt und sehr genaue Messungen gestattet, aufserdem aber die Temperaturen aufzuzeichnen vermag, wodurch sehr wichtige Curven erhalten wurden. Es lassen sich auch mehrere an verschiedenen Punkten aufgestellte Elemente mit demselben Mefs- und Registrirapparat verbinden. Folgende Methoden sind für die Industrie von Wichtigkeit: 1. calorimetrische Methode, 2. optische Methode, 3. pyrometrische Legirungen, 4. Barus' Verfahren, auf der Zähflüssigkeit der Gase beruhend. — Von den calorimetrischen Methoden ist die von Violle [2]) zu nennen, welche sehr genaue Resultate liefert. Optische Verfahren sind von Crova unter Anwendung seines Spectropyrometers, von Le Chatelier mit dem Photometer in der Technik angewandt worden; ebenso das optische Pyrometer von Nouel und Mesuré, für welches in einigen Tabellen Temperaturmessungen von Metallen und Legirungen zusammengestellt sind. Das Verfahren von Barus

---

[1]) Berg- u. Hüttenm. Zeitg. 53, 150—154. — [2]) Compt. rend. 65, 89, 92; Phil. Mag. 8, 501; 13, 147.

beruht darauf, dafs die Menge eines Gases, welche durch eine Capillare bei bestimmtem Druck in der Zeiteinheit ausströmt, von der Temperatur abhängig ist. Die von den verschiedenen Pyrometern erhaltenen Angaben haben sich auf Grund einer Reihe von Versuchen als mit denen eines gewöhnlichen Thermometers vergleichbar herausgestellt. Auch sind nach den Untersuchungen von Barus die Angaben der verschiedenen Pyrometer unter sich in sehr guter Uebereinstimmung. Das von Wiborgh angegebene Luftthermometer mifst den Druck, der durch Erwärmung eines constanten Luftvolumens erzielt wird, und das von Callendar patentirte Instrument ist ein Differentialluftthermometer, welches die Temperaturgrade sofort abzulesen gestattet. Bezüglich der Anwendung der einen oder anderen Methode sind die besonderen Bedingungen der Untersuchung entscheidend. Als ein für die Praxis wichtiger Apparat, weil die Messungen in sehr kurzer Zeit durchgeführt werden können, wird das Calorimeter von Junker beschrieben, welches zur Messung der Verbrennungstemperaturen von Gasen und der damit zu erzielenden Wärmeleistung dient. Der Apparat ist ein Calorimeter, unter welchem die durch eine Experimentirgasuhr und Druckregulator gemessenen Gase in einem Bunsenbrenner zur vollständigen Verbrennung gebracht werden. Aus der Temperatur der abfliefsenden Verbrennungsgase, der Gase im Gasmesser, aus der Temperatur des aus dem Calorimeter fliefsenden Wassers und der Menge desselben in der Zeiteinheit und der Menge des verbrannten Gases ergiebt sich der Heizwerth desselben. *B.*

André Bidet. Laboratoriumsapparate [1]). — Dampfüberhitzer. Derselbe besteht aus einem senkrechten kupfernen Schlangenrohr, das in einen cylindrischen Blechmantel mit Schornstein eingesetzt ist. Der innere Raum der Schlange ist durch horizontale Drahtnetze ausgefüllt. Mit einem einzigen Bunsenbrenner kann die Schlange auf Rothgluth erhitzt werden. Mit einem Dreibrenner kann die Temperatur noch gesteigert werden. Der Dampf tritt von oben in die Schlange ein und bestreicht vor dem Austritt einen Tubus, in welchen ein Thermometer eingeführt wird. *B.*

Émile Aubain. Neue Muffelöfen [2]). — Um bei Muffelöfen eine bessere Ausnutzung des Heizmaterials zu erreichen und verschiedene Temperaturstufen in einem Apparat zu haben, hat Verfasser zwei über einander liegende Muffeln zu einem Ofen vereinigt. In der oberen herrscht eine mäfsige Temperatur, wie sie

[1]) Compt. rend. **118**, 478—481. — [2]) Bull. soc. chim. [3] **11**, 596—597.

zur Verkohlung organischer Substanzen wie Filter nothwendig ist, während die untere auf Rothgluth erhitzt ist und zur vollständigen Veraschung der Substanzen dient. Die Apparate werden in zwei verschiedenen Gröfsen angefertigt und können mit Vortheil zu den verschiedensten wissenschaftlichen und technischen Zwecken benutzt werden. *B.*

H. Schweitzer und E. Lungwitz. Eine neue Muffel für die Veraschung von Zucker [1]). — An Stelle der Platin- oder Eisenmuffeln für Aschenbestimmungen im Zucker, welche verschiedene Uebelstände aufweisen, empfiehlt Verfasser französische Thonmuffeln, deren Boden offen ist. Die Wände derselben sind durchbohrt und dazwischen Platindrähte ausgespannt, die ein gebogenes Platinblech oder Eisenblech tragen zur Aufnahme der Platinschalen mit der Analyse. In der Mitte der Oberfläche der Muffel ist ein rundes Loch ausgeschnitten. Die Muffel wird auf einem Dreifufs mit starkem Brenner erhitzt, und bei dem kräftigen Luftzug, der in dem Apparat herrscht, erfolgt die Veraschung in kürzester Zeit. *B.*

C. Ullmann. Ein Explosionsofen zur Verhütung des Springens von Einschmelzröhren [2]). — Das Zerspringen gläserner Einschmelzröhren sucht Verfasser dadurch zu verhindern, dafs er beim Erhitzen das Glasrohr einem äufseren Druck aussetzt. Ist dieser gröfser als der innere, so wird das Glasrohr nicht zerspringen, ist der äufsere gleich oder kleiner, so wird das Glasrohr keinen oder nur die Differenz der beiden auszuhalten haben. Zu seinen Versuchen benutzte der Verfasser Mannesmann'sche Stahlröhren, die auf 600 Atm. geprüft sind. In diese Röhre kommen 40 bis 70 ccm Aether, Benzin oder eine andere passende Flüssigkeit, dann das Glasrohr mit dem Reactionsmaterial. Auf die Röhre wird eine Kappe aufgeschraubt, die durch Blei sehr gut abgedichtet ist. Um auf Temperaturen über 300° erhitzen zu können, ist der Verschlufskopf mit einem Mantel umgeben, der die Kühlung der Bleidichtung gestattet. Die Versuche ergaben, dafs die Röhren aus demselben Material ohne Druckmantel ohne Unterschied explodirten, während sie im Druckmantel, auf höhere Temperatur erhitzt, ganz blieben. Der durch D. R.-P. Nr. 68536 geschützte Apparat ist bei Dr. Robert Muencke in Berlin zu beziehen. *B.*

E. v. Wülcknity. Trockenschrank [3]). — Derselbe besteht aus einem Kasten aus Eisenblech mit kupfernem Boden und einem

[1]) Amer. Chem. Soc. J. **16**, 151—152. — [2]) Ber. **27**, 379—382. — [3]) Zeitschrift angew. Chem. 1894, S. 461.

Schornstein mit Ventilationsklappe. Dieser Kasten ist in einem Abstande von 2 cm mit einer Hülle aus demselben Material umgeben. Die Thür ist doppelt, die äufsere Wandung trägt oben Oeffnungen, die innere unten, so dafs die in das Innere des Schrankes gelangende Luft sehr vorgewärmt ist. Auch kann man den Zwischenraum mit Chlorcalcium ausfüllen. Die Heizung erfolgt mit Hülfe eines durch die Temperatur des Schrankes selbstthätig regulirten Gasstromes in einem Brenner nach Art der für Bombenöfen gebräuchlichen, mit Luftregulirung. Die innere Einrichtung entspricht der der gewöhnlichen Trockenschränke. *B.*

G. Nafs. Einfache Vorrichtung zum Reguliren der Temperatur in Trockenkästen [1]). — Zur genaueren Regulirung eines Gasstromes mittelst eines Quetschhahnes benutzt der Verfasser die einfache Vorrichtung, dafs er auf dem oberen Bügel eines gewöhnlichen Hofmann'schen Quetschhahnes eine kreisrunde Scheibe aus Cartonpapier anbringt, die eine beliebig grofse, kreisförmige Scala trägt. Ein auf den Schraubenkopf aufgelötheter Zeiger erlaubt nun eine ziemlich genaue Einstellung der Gaszufuhr. *B.*

L. Meyer. Ein Trockenschränkchen aus Aluminium [2]). — Der Verfasser construirt wegen der ausgezeichneten Wärmeleitung und Luftbeständigkeit die Luftbäder aus Aluminiumblech an Stelle der früher gebräuchlichen kupfernen oder eisernen. Aluminium hat vor dem Kupfer noch den Vorzug, dafs die oberflächliche Oxydschicht nicht abblättert. Das Schränkchen selbst ist würfelförmig mit seitlicher Thür. Die Heizung geschieht durch Messingröhren, aus welchen kleine Flämmchen brennen. Die Wände und der Boden, auch die Thür sind dreifach und gestatten somit eine ziemlich intensive und gleichmäfsige Heizung von 70 bis 330°. Der Gasdruck mufs durch einen Regulator constant erhalten bleiben. Der Apparat ist bei Edmund Bühler in Tübingen zu beziehen. *B.*

W. Hoffmeister. Ein verbesserter Trockenkasten [3]). — Um in einem gewöhnlichen kupfernen Trockenkasten in einem beliebigen Gasstrom, z. B. Leuchtgas, oder auch in luftverdünntem Raume trocknen zu können, führt Verfasser ein spiralig gewundenes, mit feinen Oeffnungen versehenes kupfernes Gasleitungsrohr über den Boden des Trockenkastens, das mit einer Gasleitung oder Luftpumpe in Verbindung gesetzt werden kann. Der Schrank

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1894, S. 517. — [2]) Ber. 27, 2769—2770. — [3]) Zeitschr. anal. Chem. 33, 437—438.

selbst ist luftdicht und auch die Thür läfst sich luftdicht verschliefsen. Der obere Boden des Kastens hat eine Oeffnung für das Thermometer und eine andere zur Ableitung des Gases, das zur Heizung benutzt werden kann. Der Apparat hat vor ähnlichen den Vorzug, dafs in einem Luftstrome das Trocknen von Substanzen schneller von Statten geht als in ruhender Luft. Der Trockenkasten ist bei Max Kaehler und Martini in Berlin zu kaufen. *B.*

Karl Zulkowski und Enrico Poda. Ueber ein neues Princip der Entwässerung hygroskopischer Substanzen [1]). — Die Trocknung besteht in der Verdrängung des Wassers durch flüchtigere Substanzen, sowie in der Aufblähung des zu trocknenden Körpers beim Erhitzen oder Evacuiren zu einem feinen Schaum, die das Pulverisiren ersparen soll, besonders bei der Darstellung stark hygroskopischer Substanzen und der quantitativen Bestimmung derselben. Als Substanz, durch welche das Wasser verdrängt wird, diente zuerst absoluter Alkohol, später Methylalkohol, dessen Gemisch mit Wasser sehr schnell verdampft werden kann. Der Apparat, in dem das Trocknen der Substanz vorgenommen wird, ist ein dünner Glaskolben, der möglichst vollständig in ein siedendes Wasserbad eingehängt werden kann und durch eine Glasröhre mit einer gekühlten Saugflasche und der Luftpumpe in Verbindung steht. Die Ausführung der Operation geschieht, indem die zu trocknende Substanz mit dem Methylalkohol in den Kolben gebracht wird und indem ohne Anwendung der Luftpumpe zunächst unter mehrfacher Erneuerung des Methylalkohols letzterer abdestillirt wird. Alsdann saugt man bei 65 cm Vacuum einen gut getrockneten und gereinigten Luftstrom durch den schaumig gewordenen Rückstand hindurch. Nach zwei bis zweieinhalb Stunden ist die Bestimmung beendet. Das Verfahren ist bei Melasse, Pilé-Füllmasse, Stärkesyrup, Darstellung von trockenem Invertzucker, Kartoffelmehl, Malz-, Bier-, Milchextract erprobt. *B.*

E. Sauer. Eine neue Form des Luftbades [2]). — Nach Verfasser zeigen die gebräuchlichen Luftbäder den Uebelstand, dafs sie einerseits keine constante Temperatur halten, andererseits ungenügende Ventilation haben und die Wasserdämpfe nicht schnell genug fortgeführt werden. Zur Vermeidung dieser Uebelstände construirt Verfasser ein Luftbad, äufserlich den gebräuchlichen vollständig ähnlich, mit doppeltem Boden. Die beiden Boden-

[1]) Ber. österr. Ges. Förder. chem. Ind. 16, 92—98; Ref.: Chem. Centr. 65, II, 532—533. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 16, 31—33.

platten sind vorn und hinten mit einander verbunden, an den Seiten offen, aufserdem ragen durch beide offene Röhren. Ein gewöhnlicher Brenner heizt direct die obere der beiden Platten, die den Schrank nach unten abschliefst. Der heifse Luftstrom, der auf diese Weise zwischen den Platten und durch die Röhren circulirt, bewirkt, dafs im Inneren des Schrankes eine constante Temperatur herrscht und schneller Luftwechsel vorhanden ist. Dafs diese Anordnung die beiden gewünschten Vortheile gewährleistet, sucht Verfasser durch eine Reihe von Versuchen darzuthun. Der Apparat ist bei Max Kaehler und Martini in Berlin zu beziehen. *B.*

A. Gawalowski. Neuer Trockenschrank und Luftmantel für Zucker-, Säfte-, Milch- und landwirthschaftliche Productenanalyse [1]). — Ein Gestell mit mehreren Etagen zur Aufnahme von Substanzen, mit Handgriff und Thermometer hängt in einem doppelten Luftmantel, durch welchen die Luft auf- und abwärts steigen mufs und dann, genügend vorgewärmt, in den inneren Trockenraum gelangt. Dreiweghähne am Anfang und Ende des Luftweges ermöglichen die Circulation der Luft in dem Apparate in einer bestimmten Richtung und schnelle Abkühlung am Schlufs. Der äufsere Mantel kann noch mit einer Asbesthülle umgeben werden. Das Trockengestell wird zum Erkaltenlassen unter einen hohen Glascylinder gestellt. Als Vorzüge des Apparates werden möglichst gleichmäfsige Erhitzung der zu trocknenden Substanzen in einem selbstregulirenden Luftstrome, rasches Verdampfen der flüssigen Bestandtheile von eingesetzten Substanzen und schnelle Beseitigung des Wasserdampfes angeführt. *B.*

P. N. Raikow. Ueber einige Laboratoriumsapparate [2]). — *Einrichtung von Trockenschränken.* Die beweglichen, durchlochten Mittelböden von Trockenschränken, in welche Trichter hineingesteckt werden, sind dadurch handlicher gemacht worden, dafs man dieselben zum Einsetzen der Trichter nicht aus dem Ofen heraus zu ziehen braucht. Dasselbe ist dadurch erreicht, dafs zwischen den in einer Richtung liegenden Löchern schmale Blechstreifen herausgeschnitten sind; durch die hierdurch entstandenen schmalen Lücken können die Trichter in die betreffenden Löcher hineingeschoben werden. Die Einbufse an Stabilität, die der Boden durch diese Ausschnitte erleidet, wird durch schmale, untergenietete Eisenblechstreifen ersetzt. *B.*

---

[1]) Oesterr.-ung. Zeitschr. Zuckerind. u. Landw. **23**, 752; Ref.: Chem. Centr. **65**, II, 1026—1027. — [2]) Chemikerzeit. **18**, 1997.

J. Baumann und W. Horn. Vacuumwasserbad für Temperaturen von 100° C. und höher[1]). — Bei gewissen Substanzen, die trocken zur Wägung gebracht werden sollen und Feuchtigkeit lange festhalten, liegt, wenn sie längere Zeit zu diesem Zwecke erhitzt werden müssen, die Gefahr vor, dafs sie im Laufe dieser Zeit eine Zersetzung erleiden, die das Resultat schädigt. Um die Zeit des Austrocknens zu verkürzen, hat Herzfeld einen Toluolvacuumtrockenapparat angegeben, dessen Anwendung wegen der leichten Brennbarkeit des Toluols immerhin gefährlich ist. Der von den Verfassern vorgeschlagene Apparat zeigt diesen Uebelstand nicht, da er Wasser als Heizflüssigkeit enthält. Der Apparat selbst besteht aus einem cylindrischen Gefäfs mit doppeltem Mantel, dessen Zwischenraum die Heizflüssigkeit enthält. Temperaturen über 100° erzielt man dadurch, dafs der Siedepunkt durch Druckvermehrung erhöht wird, was durch ein belastetes Ventil des Siedegefäfses erreicht wird. Der innere Raum, der zum Trocknen von Substanzen dienen soll, ist durch einen Deckel mit zwei Oeffnungen für Thermometer und Ansatzrohr der Luftpumpe verschlossen. Er enthält aufserdem noch einen mittleren, durchbrochenen Boden zur Aufnahme der Nickelkapseln mit der zu trocknenden Substanz. *B.*

Neue Laboratoriumsapparate[2]). — *Laboratoriums-Vacuumapparat mit Porcellanschale.* Auf den abgeschliffenen Rand einer Porcellanschale wird mit einem Dichtungsring eine ebenfalls mit abgeschliffenem Rand versehene Glasglocke gesetzt, die durch einen Tubus mit einem Kühler und der Luftpumpe in Verbindung steht und in einem zweiten Tubus ein Thermometer trägt. Der Apparat ist aus der Apparatenbauanstalt von Gustav Christ in Berlin zu beziehen. *B.*

Soxhlet. Vacuumverdampfapparat für Laboratoriumszwecke[3]). — Um grofse Mengen von Flüssigkeit schnell und bei niederer Temperatur verdampfen zu können, empfiehlt Verfasser einen Apparat, der aus einem grofsen, mit einem Uebersteiger versehenen Glasballon besteht, der von einem entsprechend grofsen Wasserbade getragen wird. Der Uebersteiger ist durch einen Schlauch mit Spiraleinlage mit zwei über einander stehenden Kugelkühlern verbunden, die ihrerseits durch ein Hahnrohr mit einer zweihalsigen, eingetheilten Woulf'schen Flasche communiciren. Der zweite Tubus der letzteren trägt ein ⊥-Rohr und

[1]) Chem. News 69, 245. — [2]) Chemikerzeit. 18, 1868. — [3]) Daselbst, S. 721—722.

dieses führt zu einem Manometer und zur Wasserluftpumpe. Der Uebersteiger hat einen Tubus, durch welchen eine Glasröhre mit Quetschhahn ragt, die inmitten des Glasballons endigt und aufsen in einem Standcylinder. Ist der Apparat ausgepumpt, so wird durch den äufseren Luftdruck die abzudampfende Flüssigkeit aus dem Standcylinder in den Ballon gedrückt, und entsprechend der an der Woulf'schen Flasche abgelesenen verdampften Flüssigkeitsmenge kann man unter geeigneter Stellung des Quetschhahnes die Flüssigkeit nachfliefsen lassen. Bei richtiger Kühlung kann man bei 32 bis 35° pro Stunde 4 Liter Wasser zur Verdampfung bringen, und wenn man die Woulf'sche Flasche noch mit Eis kühlt, bei 24 bis 26° verdampfen, was bei Ferment- oder Zuckerlösungen, die längeres Erhitzen auf höhere Temperatur nicht aushalten, von grofser Wichtigkeit ist. Stark schäumende Flüssigkeiten, wie Malzauszüge, Milch, Molken, Leimlösungen, werden durch Evacuiren ohne Wärmezuführung vorher luftfrei gemacht. Ist die Woulf'sche Flasche gefüllt, so sperrt man dieselbe von dem übrigen Apparat durch den dazwischen liegenden Glashahn ab, entleert dieselbe und kann ohne Unterbrechung weiter destilliren. Ist das Flüssigkeitsquantum zum Schlufs ziemlich klein geworden, so füllt man es in einen kleineren Kolben und führt unter sonst gleichen Bedingungen die Destillation zu Ende. Der Apparat ist nebst Kolben von verschiedener Gröfse von Joh. Greiner in München zu beziehen. *B.*

Charles S. S. Webster. Ein automatischer Meldeapparat für Wasseröfen und Wasserbäder [1]). — Ein cylindrisches Metallrohr ist oben durch eine Kappe verschlossen, in deren Boden eine runde Ebonitscheibe eingesetzt ist, welche in der Mitte eine feine Bohrung für einen dünnen Metalldraht hat. Dieser Metalldraht hat an seinem unteren Ende einen Kork von sternförmigem Querschnitt, der als Schwimmer dient und, wenn der Apparat in ein Wasserbad eingesetzt ist, durch seinen Auftrieb den Draht durch die Ebonitplatte schiebt. An das obere Ende der Metallhülse ist nun ein Platindraht angesetzt, der so gebogen ist, dafs er einen Contact auf der Ebonitplatte berühren kann, so lange aber, wie der Auftrieb des Schwimmers stark genug ist, durch dessen Draht hochgehoben wird. Erst wenn die Flüssigkeit in dem Wasserbade so weit verkocht ist, dafs der Schwimmer keinen Auftrieb mehr erleidet, senkt sich der Draht, der Platinbügel berührt den Contact auf der Ebonitplatte, schliefst dadurch

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 13, 205—206.

einen elektrischen Strom, wodurch eine Klingel erregt wird, oder die Gaszufuhr zum Brenner abgeschlossen oder Wasserzufuhr zum Bade bewirkt wird. *B.*

A. Eiloart. Kleine Laboratoriumsapparate [1]). — *Ein Heber, um einen constanten Flüssigkeitsstand zu erhalten.* Die Vorrichtung besteht aus einem gewöhnlichen constanten Heber, welcher sich selbstthätig in einen stark saugenden Heber verwandelt durch einen zweiten, mit dem ersten communicirenden Heber, der meist nur bis auf die Oberfläche der abzusaugenden Flüssigkeit reicht und Luft saugt, während das Saugende des ersten Hebers bis unter die Flüssigkeitsoberfläche reicht und dort nach oben umgebogen ist, so daſs nur wenig Flüssigkeit über demselben steht. Die Verbindungsstelle der beiden Heber liegt so, daſs bei normalem Gang das Niveau der abzusaugenden Flüssigkeit nur wenig höher liegt als diese. Die Kraft, mit welcher das Wasser für gewöhnlich abflieſst, entspricht dem Höhenunterschied dieser beiden Punkte. Wird die Mündung des luftsaugenden Rohres bei einem höheren Wasserstande abgeschlossen, so füllt sich der ganze Heber mit Wasser und wirkt um so stärker, bis der richtige Wasserstand wieder erreicht ist. Bei zu niedrigem Wasserstand bleibt der umgebogene Saugheber mit Wasser gefüllt und beginnt erst wieder zu saugen, wenn der richtige Stand wieder erreicht ist. *B.*

C. Robinson. Ein Apparat für constantes Niveau [2]). — Um in Wasserbädern, Abdampfschalen, Filtrirvorrichtungen ein constantes Niveau herzustellen, benutzt Verfasser folgende Einrichtung. Der halblange und enge Schenkel eines V-Rohres ist durch einen Kautschukschlauch mit einem horizontalen Glasrohr verbunden, das am Ende nach unten rechtwinkelig umgebogen und zu einer Kugel ausgeblasen ist. Die Kugel ist gegen das horizontale Rohr durch einen dichten Verschluſs gesichert und dient als Schwimmer auf dem Gefäſs, in dem das Niveau constant erhalten werden soll. An dem horizontalen Rohr ist nahe der Kugel ein anderes Rohr angesetzt, welches nach Bedarf Flüssigkeit zuführt. An den weiteren Schenkel des V-Rohres ist ebenfalls ein Rohr angesetzt, das zur Ableitung des überflüssigen Wassers dient und in der Höhe des horizontalen Rohres steht. Läſst man nun in den weiteren Schenkel des V-Rohres beständig Wasser einflieſsen, so erfüllt dasselbe das horizontale Rohr und

---

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 33, 207—208. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 16, 405—406.

fliefst durch den Stutzen in das Wasserbad. In dem Mafse, wie das Niveau in demselben steigt, steigt auch die Schwimmerkugel, die das horizontale Rohr mit hebt, bis ein Punkt desselben über dem Abflufsrohr des weiteren Schenkels liegt, es tritt dann das zufliefsende Wasser aus, bis durch Verdampfen der Flüssigkeit in dem Wasserbade die sinkende Schwimmerkugel den Zuflufs wieder herstellt. Bei Abdampfschalen und Filtrirvorrichtungen ist das horizontale Rohr dasselbe wie oben, das V-Rohr ist durch eine Mariotte'sche Flasche ersetzt, an deren unteren Tubulus das horizontale Rohr angesetzt ist. Das untere Ende des Luftleitungsrohres steht in demselben Niveau wie das horizontale Rohr. *B.*

André Bidet. Laboratoriumsapparate [1]. — Heber zur Constanterhaltung des Niveaus. Derselbe besteht aus einem ∽-förmigen Rohre, an dessen linken Schenkel unten ein kurzes, gebogenes Rohr angesetzt ist. Der rechte Schenkel ist etwas verlängert und taucht in das Gefäfs, dessen Niveau constant erhalten werden soll. Das Wasser läuft beständig in den linken Schenkel und fliefst entweder durch das an diesen angesetzte Glasrohr ab oder dringt durch den Heber in das auf constantem Niveau zu erhaltende Gefäfs. Die untere Biegung des Hebers bildet gleichsam eine Art Schale, die stets mit Wasser gefüllt ist. Sinkt das Niveau des Reservoirs unter das dieser Schale, so wird das Wasser aus dieser in das Reservoir gehebert; steigt letzteres Niveau über das der Schale, so erfolgt der Vorgang in umgekehrter Richtung. Der rechte Schenkel hat an seinem unteren Ende eine seitliche Oeffnung, damit keine Gasblasen in demselben aufsteigen können. Ebenso hat das an den linken Schenkel angesetzte Glasrohr in der Biegung nach oben eine Oeffnung, damit das Rohr nicht als Heber wirken kann. *B.*

H. N. Warren. Eine kräftige und einfach construirte Kältemaschine [2]. — Als einfache Vorrichtung, um Kälte zu erzeugen, die auch für Demonstrationszwecke verwendet werden kann, dient ein Fractionirkolben, durch dessen Hals eine unten ausgezogene Glasröhre reicht bis auf die Oberfläche einer geringen Menge von Aether und Schwefelkohlenstoff. Bläst man nun mit einem constanten Gebläse Luft durch den Apparat, so wird durch die lebhafte Verdunstung des Aether-Schwefelkohlenstoffgemisches sehr viel Kälte erzeugt und Wasser, in das man den Fractionirkolben hineintaucht, gefriert sehr rasch. *B.*

---

[1] Compt. rend. **118**, 478. — [2] Chem. News **69**, 247.

Wägen und Messen.

Elwyn Waller. Laboratoriumsapparate [1]). — Colorimetrischer Apparat. Derselbe ist ein Reagensglasgestell mit einem Boden aus Milchglas, über welchem sich ein zweiter aus weifsem Glas befindet; beide sind durch Kork in ihrer Lage festgehalten. Er soll die Anwendung von weifsem Papier beim Vergleich von Flüssigkeitsproben überflüssig machen. *B.*

E. Rimbach. Ueber das Verhältnifs der Saccharimetergrade zu Kreisgraden für Natriumlicht [2]). — Für das Verhältnifs der Saccharimetergrade zu Kreisgraden ergiebt sich, wenn man die Drehung einer Rohrzuckerlösung von der Concentration des Normalgewichtes (26,048 g) zu Grunde legt, nach Schmitz [3]) das Verhältnifs 1° Ventzke = 0,3455 Kreisgrade (*D*), nach Tollens [4]) 0,3465. Directe Versuche zur Bestimmung dieser Zahl von Landolt und Rathgen [5]) ergaben 0,3465. Die Bedingungen, unter welchen die Versuche des Verfassers angestellt wurden, sind die folgenden. Das benutzte Instrument war zugleich Polaristrobometer und Saccharimeter, so dafs die Unsicherheit, die durch etwaige Constructionsfehler der optischen Theile der Apparate verursacht wurde, beseitigt war. Die Kreistheilung war durch Natriumlicht beleuchtet, die Saccharimetertheilung durch Gas- oder Petroleum- oder Auerlicht, letzteres mit oder ohne Hinzufügung eines Absorptionstroges von 1,5 cm Lumen, der mit einer gesättigten Lösung von Kaliumbichromat beschickt war. Es ergab sich, wenn K die Kreisgrade für Natriumlicht, S die Saccharimetergrade für gewöhnliches Gaslicht oder gereinigtes Auerlicht,

$$\frac{K}{S} = 0,34394.$$

Reinigt man das Auerlicht nicht durch die Chromatlösung, so ergeben sich Abweichungen bis zu + 0,3 Scalentheilen. Noch stärker sind diese Abweichungen und steigen bis zu 0,9 Scalentheilen, wenn zur Verschiedenheit der Lichtquelle eine vom Quarz abweichende Rotationsdispersion der untersuchten activen Körper hinzukommt. Bei Rohr- und Traubenzucker genügt für nicht allzu genaue Berechnungen der Werth 1° Ventzke = 0,344 Kreisgrade unter den oben angegebenen Bedingungen der Scalenbeleuchtung. *B.*

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. **16**, 869—873. — [2]) Ber. **27**, 2282—2285. — [3]) Ber. **10**, 1420. — [4]) Daselbst, S. 1411; **17**, 1727. — [5]) JB. f. 1888, S. 446.

Julius Peters. Neuerungen an Polarisationsvorrichtungen [1]). — Der Metallcylinder der Hinks'schen Lampe für Polarisationszwecke ist wegen der Explosionsgefahr, die die starke Erhitzung des Metallcylinders mit sich bringt, durch einen Hartglascylinder ersetzt, der mit einer dunkel gefärbten Asbestumhüllung versehen ist, welch letztere ebenso gut verdunkelt als die Metallhülse, vor derselben aber noch den Vorzug hat, dafs sie die Wärmestrahlung bedeutend abschwächt. Eine weitere Neuerung besteht darin, dafs die Fassungen der Polarisationsröhren nicht mehr aus Metall, sondern aus Hartgummi gearbeitet sind, welche vor dem Metall den Vorzug gröfserer Widerstandsfähigkeit gegen chemische Agentien zeigen. *B.*

Paul Drofsbach. Einfaches Spiegelphotometer [2]). — Das nach Lummer-Brodhun'schem Princip construirte Instrument besteht an Stelle der bei diesem angewendeten Prismencombination aus zwei Spiegeln, die einen Winkel mit einander bilden und das von zwei denselben gegenüberstehenden parallelen transparenten Flächen ausgesandte Licht in einer zu den Flächen senkrechten Richtung vereinigen. Dadurch, dafs der eine Spiegel in der Mitte eine Oeffnung hat und das vom anderen ausgesandte Licht durchläfst, entstehen zwei concentrische Lichterscheinungen, die durch Verschieben des Instruments gegen die eine oder andere Lichtquelle hin auf dieselbe Stärke gebracht werden können, so dafs sie als von derselben Lichtquelle stammend erscheinen. Das ganze Instrument ist in einem T-förmigen Gehäuse angebracht. Es hat vor dem Bunsen'schen den Vorzug, dafs nur transparentes Licht mit einander verglichen wird, und vor dem Lummer-Brodhun'schen den gröfserer Billigkeit, und dafs die zu vergleichenden Lichtquellen nicht mit dem Instrument im rechten Winkel stehen müssen. *B.*

Frank T. Green. Ein Mittel zur Justirung einer Wage [3]). — Um für Wagen, denen Justirungsschrauben an einem oder beiden Enden des Wagebalkens fehlen, ein Mittel zum genauen Ausgleich des Wagebalkens zu haben, empfiehlt Verfasser einen kleinen schmalen Blechstreifen, der in der Mitte einen Schlitz hat. Mit einer Schraube wird dieser Streifen in der Mitte des Wagebalkens festgehalten und so lange verschoben, bis der Ausgleich erreicht ist, dann mit der Schraube angeklemmt. Statt des Blechstreifens kann man auch einen kleinen Pfeil benutzen,

---

[1]) Zeitschr. Ver. Rüb.-Ind. 1894, S. 103—104; Chem. Centr. **65**, I, 706. — [2]) Chemikerzeit. **18**, 1094. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. **16**, 699.

der an einem Ende durch die Schraube befestigt ist. Durch Drehung des Pfeils um den Befestigungspunkt erreicht man den Ausgleich. *B.*

Chas. E. Parker. Eine Sicherheitsvorrichtung für Reiter [1]). — Die Vorrichtung besteht aus einer kleinen, aus Blech gebogenen Zange, deren untere Backe durch ein Stückchen Uhrfeder gegen die obere geklemmt wird und so den Reiter festhält. Diese Zange wird an Stelle des Hakens an der Reiterführung der Wage angebracht. Hat man nun die Zange so weit nach unten gedreht, dafs der Reiter ungefähr auf dem Wagebalken aufsitzt, so drückt eine Verlängerung der unteren Backe der Zange gegen einen dünnen Glasstab, die Zange öffnet sich und der Reiter wird frei. Dreht man die Zange wieder aufwärts, so schliefst sie sich durch die Ausspannung der Uhrfeder von selbst wieder. *B.*

L. L. de Koninck. Verbesserungen an analytischen Wagen [2]). — Verfasser empfiehlt eine gleichartige Theilung in Graden des Kreisbogens, auf welchem der Zeiger der Analysenwage schwingt, damit diese Theilungen mit einander vergleichbar werden, was bis jetzt nicht der Fall ist. Es ist $1^0 = R\ 0{,}0174533$, wo R die Länge des Zeigers bedeutet. Da bei einer derartigen Theilung die Grade für Präcisionswagen zu grofs würden, so könnten auch $^1/_2$ oder $^1/_4$ oder $^1/_5$ dieser Grade verzeichnet werden. *B.*

Wilh. H. F. Kuhlmann. Verbesserungen an analytischen Wagen [3]). — Verfasser wendet sich gegen die Behauptung von L. L. de Koninck [4]), dafs die Eintheilung des Kreisbogens, vor welchem der Zeiger schwingt, eine willkürliche sei. Die von ihm angewandte Theilung wird nach der Formel $b = R\,tg\,\alpha$ ausgeführt, wo R die Länge des Zeigers, b die Länge der dem Ausschlagwinkel von 1^0 gegenüber liegenden Tangente bedeutet. Die Theilung wird in $^1/_5$ Kreisgrade ausgeführt, welche den durch Belastung von $^1/_{10}$ mg herbeigeführten Ausschlag bedeuten. Eine Vergröfserung des Ausschlages ist zu vermeiden, weil dadurch eine Verlängerung der Schwingungsdauer bewirkt wird. Zur Verkürzung derselben ist eine möglichst feine Eintheilung, die event. optisch vergröfsert wird, zu wählen, was durch eine Lupe oder Mikroskop oder durch einen vom Verfasser patentirten, von der Beleuchtung unabhängigen Cylinderspiegel erreicht wird. *B.*

G. Guglielmo. Ueber eine Modification der Mohr'schen Wage und einen einfachen Apparat zur Messung des Volumens

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 16, 764—765. — [2]) Chemikerzeit. 18, 1867. — [3]) Daselbst, S. 1996. — [4]) Vorstehendes Referat.

fester Körper[1]). — Man kann mit Hülfe der Mohr'schen Wage das specifische Gewicht von Flüssigkeiten bestimmen, von denen man nur 5 bis 10 ccm zur Verfügung hat, wenn man ein Glasfläschchen benutzt, das so kalibrirt ist, dafs es mit Wasser gefüllt gerade um das Einheitsgewicht des Aräometers — meist 5 g — schwerer ist als leer. Man stellt sich ein Reitergewicht her, welches gerade dem Gewicht des leeren Fläschchens gleich ist, benutzt dieses immer als Tara, und bestimmt das specifische Gewicht der in das Fläschchen gefüllten Flüssigkeit, indem man auf den Wagebalken die passenden Reitergewichte auflegt. Man erhält dann das specifische Gewicht durch eine einzige Wägung ohne Umrechnung. — Der Verfasser beschreibt aufserdem eine besondere Form des Pyknometers zur Bestimmung des specifischen Gewichtes fester Stoffe, durch die gewisse Fehlerquellen der üblichen Pyknometer vermieden werden sollen. Man mifst dabei das durch den festen Körper verdrängte Wasservolumen direct in einer Bürette, die mit dem Pyknometer verbunden ist und mittelst welcher vor der Einführung des festen Stoffes mehr Flüssigkeit als durch diesen verdrängt wird, die aus dem Pyknometer heraussieht und nach der Einführung bis zum ursprünglichen Stande wieder füllt. Man vermeidet es dadurch, dafs das Wasser zeitweilig höher zu stehen kommt als die Marke und dafs dann Wasser an den Wänden hängen bleibt. Zugleich werden Mittel angegeben, um die Ablesung des Flüssigkeitsniveaus in der Bürette und dem Pyknometer möglichst genau zu machen. *Bdl.*

J. F. Liverseege. Die Westphal'sche Wage für Wachs und Harze[2]). — Um die Westphal'sche Wage auch für Bestimmung des specifischen Gewichtes von Wachs und Harzen zu verwenden, ersetzt Verfasser den Thermometerkörper durch eine kleine Wagschale, unter welcher ein unten spitzer Metallkörper an einem dünnen Platindraht in Wasser hängt. Nachdem die Wage ins Gleichgewicht gebracht ist, was mit dem Einheitsgewicht und einem Stückchen Blei leicht erreicht wird, legt man das Stückchen Wachs, von nicht mehr als $6^1/_2$ g Gewicht, nachdem es gut geglättet ist, auf die Wagschale und wiegt aus; dann hängt man dasselbe Stückchen Wachs an der Spitze des Senkkörperchens in das Wasser und wiegt wieder aus, woraus sich das specifische Gewicht ergiebt. Das Wachs mufs natürlich frei von Luftblasen sein. *B.*

---

[1]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 3, II, 299—303. — [2]) Chem. News 70, 103.

Th. Lohnstein. Ein neues Gewichtsaräometer [1]). — Das vom Verfasser vorgeschlagene Instrument ist so eingerichtet, daſs die bei verschiedenen Flüssigkeiten wechselnden Capillaritätsconstanten ohne Einfluſs auf die Messung sind. Es gestattet die specifischen Gewichte von Flüssigkeiten von 0,7000 bis 2,0000 genau festzustellen. Das Instrument besteht aus einem cylindrischen Senkkörper, dessen oberer Rand scharfkantig abgeschliffen ist. Der Senkkörper trägt an seinem oberen Ende einen Bügel, an dem eine Wagschale symmetrisch befestigt ist. Der Einfluſs der Capillarität wird nun dadurch aufgehoben, daſs die Wagschale mit so viel Gewichten belastet wird, bis der convexe Meniscus verschwindet und ein concaver noch nicht vorhanden ist. Es ist dadurch eine Anordnung erreicht, welche dem Archimedischen Princip vollkommen entspricht. Die Gewichte geben sofort die Dichte der Substanz an. Es ist nothwendig, daſs die Gewichte vorsichtig aufgelegt werden, damit die Flüssigkeit nicht über dem Körper zusammenschlägt. Die Wagschale ist mit einer Arretirungsschraube versehen, welche beim Auflegen der Gewichte angezogen wird. Durch geeignete Handhabung dieser Schraube kann der erwähnte Uebelstand vermieden und eine Ueberlastung des Schwimmers sofort erkannt werden. Der Apparat ist patentirt und wird von B. Reimann, Berlin SO, Schmidstr. 32 ausgeführt. *B.*

Henry Louis. Notiz über ein verbessertes Pyknometer [2]). — Es wird ein Pyknometer beschrieben, das von den gebräuchlichen keinen wesentlichen Unterschied aufweist. Fehler, die durch Verdunstung entstehen können, werden dadurch vermieden, daſs während der Wägung das Gläschen durch eine Kappe verschlossen wird. *B.*

H. Schweitzer u. E. Lungwitz. Apparat zum Abwägen von Flüssigkeiten [3]). — Um Flüssigkeiten abzuwägen, benutzen Verfasser einen Apparat, der die Gestalt einer Kugelpipette hat. Die Saugeröhre ist zu einer Capillare ausgezogen, die in das Innere der Kugel mündet und die gegen den oberen Theil der Wandung und möglichst nahe der Ansatzstelle des Saugerohres gebogen ist, so daſs die ganze Kugel gefüllt werden kann. Der Capillaren gegenüber ist die Kugelwand so abgeplattet, daſs bei gefüllter Pipette im Liegen die Capillare aus der Flüssigkeit herausragt. Abfluſsröhre und Saugeröhre können wie bei anderen

---

[1]) Zeitschr. Instrumentenk. **14**, 164—170; Chem. Centr. **66**, I, 73—74. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. **13**, 322—323. — [3]) Chemikerzeit. **18**, 529.

Pipetten entsprechend den zu verarbeitenden Flüssigkeiten capillar oder weit sein. *B.*

M. Bedout. Ueber einen neuen Mefsapparat für Flüssigkeiten [1]). — Verfasser empfiehlt für Messungen von Flüssigkeiten, wie sie für Zwecke der Industrie, z. B. für die Fractionirung von Alkohol oder Petroleum etc., nothwendig sind, einen Apparat, der nach Art einer Wage eingerichtet ist. Das Füllen geschieht automatisch durch ein geeignetes Ventil. Mit dem Apparat ist eine Vorrichtung verbunden, welche die in bestimmten Zeitintervallen gemessenen Flüssigkeiten selbstthätig registirt. Der Apparat kann für Volumen oder Gewichtsbestimmung eingerichtet werden. Bezüglich der besonderen Einrichtung des Apparates und der Zeichnungen siehe das Original. *B.*

H. V. Morse u. T. L. Blalock. Instrumente zur Graduirung und Kalibrirung von Mefsgefäfsen [2]). — Zur Kalibrirung von Mefsgefäfsen verwenden Verfasser eine Pipette, deren Abflufsrohr in Millimeter getheilt ist. Um dieselbe zu aichen, wurde das Gewicht des Wassers in der Kugel und das des Wassers im Abflufsrohr innerhalb der Eintheilung gewogen und hieraus das Volumen für verschiedene Temperaturen berechnet. Da für das Volumen des Abflufsrohres die Temperatur und Ungleichheiten in der Rohrweite keinen merklichen Einflufs ausüben, kann hierfür von einer Berechnung dieser Factoren abgesehen werden und wurde 0,03081 ccm für je 1 mm der Theilung bei jeder Temperatur zwischen 0 und 30° angenommen. Um die Höhe der Flüssigkeit in dem graduirten Abflufsrohr für die Ausmessung einer $1/2$ Liter-Flasche für jede Temperatur zu erhalten, wurde die Differenz zwischen 500 und den oben erhaltenen Volumen durch 0,03081 dividirt und man erhielt so die Zahl in Millimetern, der die gesuchte Höhe entspricht. Um das Instrument auch zur Eintheilung nach Mohr zu gebrauchen, werden die oben für die verschiedenen Temperaturen erhaltenen Volume durch das Volumen von 1 g Wasser bei den betreffenden Temperaturen dividirt, wodurch man den Inhalt der Kugel in Mohreinheiten erhält. Durch Division des Gewichtes des Wassers in dem Abflufsrohr durch die Mohreinheit bei 17,5° = 1,00233 erhält man die Zahl für die Capacität des Abflufsrohres und jedes einzelnen Millimeters derselben. Durch diese wird die Differenz zwischen 500 und dem Gehalt der Kugel nach Mohr dividirt und man erhält

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] **11**, 977—985; Compt. rend. **118**, 641—644. — [2]) Amer. Chem. J. **16**, 479—488.

den Stand des Wassers im Abflufsrohr bei der Graduirung eines Mefsgefäfses nach Mohreinheiten. Aus einer Tabelle, welche neben einander die Temperaturen, die diesen entsprechenden Inhalte der Kugel, die der letzteren hinzuzufügenden Theile des Abflufsrohres, ferner die beiden letzten Zahlen nach Mohreinheiten enthält, kann man bequem die für die Ausmessung eines Gefäfses bei einer bestimmten Temperatur nöthige Wassermenge ersehen. Die Ausführung der Aichung ist sehr einfach. Man läfst aus einem höher stehenden Reservoir unter Beobachtung der nöthigen Vorsichtsmafsregeln vermittelst eines unten an die Pipette angesetzten Greiner und Friedrich'schen Doppelhahns Wasser bis zur oberen Marke eintreten und nach entsprechender Drehung des Hahns dasselbe bis zu der der betreffenden Temperatur entsprechenden Zahl der Millimetertheilung in das auszumessende Gefäfs abfliefsen. Auch zur Ausmessung von gröfseren Gasmefsapparaten kann das Instrument benutzt werden. Für kleinere Mefsgefäfse wird eine Pipette empfohlen aus zwei verschieden grofsen Kugeln, bei denen das obere und untere Abflufsrohr in Millimeter getheilt ist. Die Aichung und Anwendung des Apparates geschieht in derselben Weise, wie oben angegeben. Die von Ostwald[1]) vorgeschlagene Kalibrirpipette wird durch Ersatz des Quetschhahns durch einen Greiner und Friedrich'schen Doppelhahn verbessert. Es kann dann auch Quecksilber als Kalibrirflüssigkeit verwendet werden. Eine noch vortheilhaftere Form erhält die Pipette dadurch, dafs mehrere Kugeln von verschiedener Gröfse durch Rohrstücke getrennt sind. Diese und das obere und untere Abflufsrohr sind wie oben in Millimeter eingetheilt. Aichung und Benutzung geschieht genau wie im ersten Falle. Zur Veränderung der Eintheilung eines Mefsgefäfses von einer bestimmten Temperatur nach einer anderen oder nach Mohreinheiten wird eine Tabelle gegeben, aus welcher man die den Temperaturdifferenzen entsprechenden Volumendifferenzen ersehen kann. *B.*

J. C. Boot. Apparat zum schnellen Aichen von Kolben, Pipetten und Büretten[2]). — Derselbe besteht aus einer in $^1/_{50}$ ccm getheilten, 10 ccm fassenden Bürette, die durch ein horizontales Glasrohr mit Dreiweghahn mit einer zweiten Röhre von derselben Weite verbunden ist, welche zu zehn über einander stehenden Kugeln von je genau 10 ccm Inhalt aufgeblasen ist. Der Dreiweghahn gestattet, die Röhren unter einander zu verbinden und

---

[1]) JB. f. 1882, S. 1350. — [2]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 13, 417—420.

jede für sich zu entleeren. Aufserdem ist noch ein Glashahn am Boden der Gefäfse zum Füllen derselben vorhanden. Um ein 100 ccm-Kölbchen zu kalibriren, verfährt man so, dafs zunächst die zehn Kugeln und die Bürette mit Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,2 gefüllt werden, weil diese kaum an den Gefäfswänden haftet, nicht verdunstet und auch nicht hygroskopisch ist. Enthält das Kölbchen weniger als 100 ccm, so bleibt in der untersten Kugel Flüssigkeit zurück, deren Menge man dadurch bestimmt, dafs man die fehlende Menge bis zur 100 ccm-Marke unter geeigneter Stellung des Dreiweghahns aus der Bürette ergänzt. Die Menge Flüssigkeit, die in der Bürette zurückbleibt, giebt dann an, um wie viel das Kölbchen zu klein ist. Die übrigen Kalibrirungen werden in ähnlicher Weise ausgeführt. Der Apparat ist bei Christ Kob in Stutzerbach zu beziehen. *B.*

A. Gawalowski. Einfaches Geräth für erleichtertes Einstellen schäumender Flüssigkeiten auf die Marke[1]. — An dem Aetherdampffläschchen des Verfassers ist, um die Verdampfung des Aethers zu beschleunigen, an dem oberen seitlichen Tubus eine Glasröhre eingesetzt, die im Inneren in eine unter die Oberfläche des Aethers reichende kleine Luftbrause endet, nach aufsen mit einem Kautschukdruckballon versehen ist. Durch einen Druck auf den Ballon wird die Luft aus der Brause ausgetrieben und bewirkt schnelle Abführung des Aetherdampfes. Die Luft in dem Ballon ersetzt sich beim Nachlassen des Druckes von aufsen, so dafs kein Aetherdampf in denselben gelangen kann. Der Apparat ist bei Franz Hugershoff in Leipzig zu beziehen. *B.*

Wm. B. Giles. Eine Modification von Literflaschen[2]. — Für Substanzen, wie concentrirte Schwefelsäure und Rhodanammonium oder Urannitrat, bei denen es schwierig oder unmöglich ist, durch directe Wägung die zur Herstellung einer titrimetrischen Flüssigkeit nothwendige Substanzmenge zu erhalten, und von denen man zunächst eine stärkere Lösung als die gewünschte herstellen mufs, um sie nachher auf das richtige Mafs zu verdünnen, empfiehlt der Verfasser Mafsflaschen, welche über der Marke eine kugelförmige Erweiterung besitzen, deren Inhalt ein Zehntel der eigentlichen Flasche, bei 1 Liter also 100 ccm enthält. Hat man nun diese 1100 ccm zu starker Lösung hergestellt, so giefst man 100 ccm zur Bestimmung des Inhaltes ab und behält genau 1000 über, wodurch die nachherige Umrechnung

---

[1] Oesterr.-ung. Zeitschr. Zuckerind. u. Landw. 23, 755; Ref.: Chem. Centr. 65, II, 1025. — [2] Chem. News 69, 99—100.

und Erweiterung auf den richtigen Gehalt sehr vereinfacht wird. *B.*

J. F. Liverseege. Das Kalibriren von Pipetten [1]). — Nach einigen Vorschriften über die Handhabung von Pipetten zur Erlangung übereinstimmender Resultate giebt Verfasser eine Methode zur Aichung von Pipetten. Die Wägungen beziehen sich alle auf Wasser von 15,5° und ist zur Reduction anderer Temperaturen auf diese Normaltemperatur eine Tabelle ausgeführt. Das Volumen von 1 g Wasser von 15,5° ist als Normalvolumen angenommen. Dann betragen die Abweichungen des angegebenen Gehalts von dem ausgewogenen weniger als 0,5 Proc. Für gröfsere Fehler kann man eine Correctur anbringen nach der Formel $h = \frac{C}{r^2 \pi}$, worin h den Abstand der Correcturmarke in Centimetern von der gegebenen Marke bedeutet, C den Fehler in Cubikcentimetern, r den Radius des Abflufsrohres und π die Zahl 3,1416. Eine Tabelle, in der diese Correcturen durchgeführt sind, zeigt, dafs dann die Abweichungen unter 0,05 Proc. heruntergehen. *B.*

E. Greiner. Eine neue automatische Pipette [2]). — Zur Erleichterung der oftmaligen Probenahme desselben Volumens derselben Flüssigkeit ersetzt Verfasser das Aufsaugen mit dem Munde durch Aussaugen der Flüssigkeit mittelst eines Kautschukballons nach Art der Tropfgläser. Die Pipetten sind mit dem oberen Stiel, der am Ende etwas umgebogen ist, in ein weiteres pipettenähnliches Gefäfs hineingesetzt. Auf letzterem sitzt dann auch der Druckballon. *B.*

John Sebelien. Eine selbsteinstellende Mefspipette [3]). — Eine Mefspipette von 10, 25 etc. Cubikcentimeter Inhalt ist durch einen Dreiweghahn mit einem gröfseren Reservoir in eins verbunden, so dafs es, wenn man stets dieselbe Menge einer Flüssigkeit in vielen Portionen braucht, nicht nöthig ist, jedesmal von Neuem auszusaugen oder eine Ablesung zu machen. Durch die weitere gerade Bohrung des Dreiweghahns füllt man die Mefspipette aus dem gröfseren Reservoir und dreht dann den Hahn so, dafs durch die andere Bohrung die Pipette mit der Luft communicirt. Beim Oeffnen des unteren Verschlusses der Pipette fliefst dann der Inhalt derselben aus. *B.*

E. Waller. Laboratoriumsapparate [4]). — *Bürettenfüller.* An einer mehrere Liter fassenden Vorrathsflache für Mafsflüssigkeiten

---

[1]) Pharm. J. **54**, II, 245—246. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. **16**, 643. — [3]) Chemikerzeit. **18**, 1953. — [4]) Amer. Chem. Soc. J. **16**, 869—873.

ist mit Hülfe einer doppelten Klammer, die durch eine Schraube um den Hals der Flasche befestigt ist, die Bürette angebracht. Die Flasche ist durch einen dreifach durchbohrten Kork verschlossen, dessen eine Bohrung an einem Glasrohr einen Kautschukdruckballon trägt, mit Hülfe dessen die Mafsflüssigkeit durch ein in der zweiten Bohrung gehaltenes Glasrohr, das beim Nullpunkt der Bürette endigt, in diese gedrückt wird. Die dritte Bohrung führt ein kurzes Glasrohr, mit Hülfe dessen man den Druck aus der Flasche herausläfst und die Einstellung der Flüssigkeit auf den Nullpunkt der Bürette bewirkt. *B.*

K. Eriksson. Bürette für Titrirzwecke [1]). — Die obere Mündung einer Bürette ist durch einen durchbohrten Kork mit zweimal rechtwinklig umgebogenem Glasrohr und Kautschukschlauch verschlossen. Der letztere führt zu dem einen Ende eines ⊥-Stückes, das zweite Ende des letzteren trägt einen kurzen Kautschukschlauch mit Quetschhahn, das dritte steht in Verbindung mit einem Glasrohr, das nach oben sehr kurz umgebogen ist und hier eine sehr feine Oeffnung hat. Gegen diese feine Oeffnung wird durch eine Feder mit Stellschraube und Führungsstift ein Kork gedrückt. Saugt man die Bürette behufs Füllung vermittelst des kurzen Schlauchendes an, so ist die feine Oeffnung ganz verschlossen. Beim Titriren stellt man die Schraube so ein, dafs etwas Luft durch die feine Oeffnung eintreten kann, wodurch die Bürette zum Tropfen oder Fliefsen gebracht wird, während man beide Hände frei hat. *B.*

P. Guichard. Automatische Universalbürette [2]). — Die Bürette besteht aus einem Reservoir für die Mafsflüssigkeit mit breitem Boden, welches durch einen Kork mit drei Bohrungen verschlossen ist. Durch eine derselben führt ein Rohr mit einem Kautschukdruckballon, um die Mafsflüssigkeit durch eine die zweite Bohrung ausfüllende Glasröhre von oben in die Bürette zu drücken. Diese Glasröhre endigt beim Nullpunkt der Bürette. Durch die dritte Bohrung reicht eine Glasröhre, die in derselben drehbar ist und unter das untere Ende der Bürette gedreht die nicht gebrauchte Mafsflüssigkeit in das Reservoir zurückführt. Die Bürette selbst hat eine Eintheilung nach Boudet und in Cubikcentimeter, so dafs sie für alle volumetrischen Analysen gebraucht werden kann. *B.*

---

[1]) Teknik Tidskrift; Zeitschr. angew. Chem. 1894, S. 653; Ref.: Chem. Centr. 65, II, 1061. — [2]) J. Pharm. Chim. 29, 156—157; Bull. soc. chim. [3] 11, 4—5.

Edward R. Squibb. Bürette mit automatischer Nulleinstellung[1]). — Die von St. Krawczynski[2]) angegebene Bürette, welche dadurch gefüllt wird, dafs mit Hülfe eines Kautschukdruckballons die Flüssigkeit durch eine im Inneren der Bürette befindliche Glasröhre in die Höhe geprefst wird und überfliefsend die Bürette füllt, sucht Verfasser dadurch zu verbessern, dafs er das Steigerohr aufserhalb der Bürette legt und von oben bis zum Nullpunkte einschmilzt, wodurch er die Ungleichheit des Meniscus und damit verbundene Ablesungsfehler zu vermeiden sucht. Die Füllung geschieht auch hier durch einen Druckballon. Eine weitere Veränderung besteht darin, dafs die Bürette durch Ansaugen gefüllt wird. Handelt es sich um Lösungen, die vor Kohlensäure der Luft abgeschlossen werden müssen, oder leicht Concentrationsänderungen erleiden, so kann man die Bürette abschliefsen und die Luft, die beim Ansaugen in das Reservoir nachströmt, durch Flaschen mit entsprechender Waschflüssigkeit streichen lassen. Die Apparate werden von E. Greiner, New-York, hergestellt. *B.*

A. Eiloart. Kleine Laboratoriumsapparate[3]). — *Eine hängende Bürette.* An das obere Ende einer gewöhnlichen Bürette werden aus dem Glase zwei Haken angebogen, durch welche eine Schlinge aus Aluminiumdraht gezogen wird, an welcher man die Bürette frei beweglich an einem Haken, den man aus einem Glasstab leicht biegt, aufhängen kann. Behufs Ablesung der Bürette nimmt man dieselbe mit Daumen und Zeigefinger von dem Haken und hält sie vor das Auge. Die Reinigung der Bürette mit Bichromat und Schwefelsäure mufs hier unterbleiben, weil sonst der Aluminiumdraht zerstört wird. Verfasser wickelt Filtrirpapier um einen Holzstab, befeuchtet dieses mit Natronlauge und reinigt hiermit. Man kann den Aluminiumdraht auch durch Platindraht ersetzen. *B.*

D. Šidersky. Neuer Apparat für die Mafsanalyse[4]). — Bei gleichzeitiger Benutzung zweier titrirter Flüssigkeiten, wie es bei der alkalimetrischen Bestimmung von Carbonaten z. B. vorkommt, läfst sich der vom Verfasser vorgeschlagene Apparat mit Vortheil verwenden. Derselbe ist folgendermafsen eingerichtet. An einem kleinen viereckigen Tischchen, das mit einer Galerie versehen ist zur Aufnahme der Vorrathsflaschen für die Lösungen, ist ein verticales Brettchen angebracht mit zwei oben kugelförmig auf-

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 16, 145—148. — [2]) JB. f. 1892, S. 2640. — [3]) Zeitschr. anal. Chem. 33, 205—207. — [4]) Daselbst, S. 438—440.

geblasenen Büretten. Die obere Mündung der Büretten ist mit einem doppelt durchbohrten Stopfen verschlossen, deren eine Bohrung ein Glasröhrchen führt, das zur Verbindung mit der Vorrathsflasche dient, während die andere der Luft Zutritt gestattet und eventuell mit einer Natronkalkröhre versehen sein kann. Die Vorrathsflaschen sind doppelt tubulirt; der eine Tubus enthält das Verbindungsrohr mit der Bürette, der andere einen Kautschukdruckballon, um die Flüssigkeit in die Bürette zu drücken. Die Handhabung des Apparates ist ohne Weiteres verständlich. Für den speciellen Gebrauch in Zuckerfabriken zur Bestimmung der Alkalinität und des Gesammtkalkgehaltes des Saftes sind die Büretten so eingetheilt, dafs sie die directe Ablesung der in einem Hektoliter Saft enthaltenen Gramme Kalk gestatten, wenn die Bestimmungen in den üblichen Mengenverhältnissen ausgeführt werden. *B.*

F. Vanderpoel. Tropfflasche für Mafsflüssigkeiten [1]). — Verfasser empfiehlt Mafsflüssigkeiten nicht mit Bürette oder Pipette abzumessen, sondern zu wägen und giebt hierfür ein Gefäfs an, das aus einem kugelförmigen Glaskolben besteht, der zwei obere Oeffnungen trägt und eine untere Tropfröhre, welche durch einen eingeschliffenen Glasstab verschlossen ist. Der Glasstab ist durch einen Kork in der mittleren oberen Oeffnung in seiner Lage festgehalten. Durch die zweite obere Oeffnung erfolgt die Füllung des Apparates. *B.*

M. Wendriner. Ein einfaches Viscosimeter [2]). — Dasselbe besteht aus einer 50 ccm-Vollpipette, in die man die zu untersuchende Flüssigkeit bis zu einer bestimmten Marke einsaugt und die Zeit beobachtet, in welcher die Flüssigkeit bis zu einer zweiten Marke abtropft. Auch stellt man die in einer Minute fallende Tropfenzahl fest. Eine geeignete Versuchstemperatur erzielt man dadurch, dafs man aus einem höher stehenden Reservoir auf die gewünschte Temperatur gebrachtes Wasser in einen die Pipette umgebenden Mantel einfliefsen läfst. Die Reinigung erfolgt dadurch, dafs man in derselben Weise ein geeignetes Lösungsmittel in die Pipette einsaugt und abfliefsen läfst und dann durch einen Luftstrom trocknet. Ist die zu untersuchende Flüssigkeit dickflüssig oder salbenartig, so dreht man den Apparat um und läfst aus dem Mundstück abtropfen oder man bringt die Flüssigkeit auf eine Temperatur, bei welcher sie dünnflüssig ist.

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 16, 156—157. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1894, S. 545—547.

Auch die Bestimmung des specifischen Gewichtes läfst sich mit der der Viscosität leicht verbinden, indem man die zwischen den Marken abgetropfte Flüssigkeitsmenge zur Wägung bringt. Aus dem so erhaltenen absoluten Gewicht der 50 ccm-Flüssigkeit ergiebt sich ohne Weiteres das specifische Gewicht derselben. *B.*

R. Kifsling. Ein einfaches Viscosimeter[1]). — Der Verfasser wendet sich gegen das von Wendriner[2]) in Vorschlag gebrachte einfache Viscosimeter, an welchem er nichts Neues finden kann, wohl aber den Uebelstand, den auch andere Viscosimeter zeigen, nämlich dafs die Ausflufsspitze sich aufserhalb des Wasserbades befindet und deshalb nicht die Versuchstemperatur hat, wie schon F. Fischer gezeigt hat. Auch ist die Handhabung und Reinigung des Apparates nichts weniger als einfach. Dagegen empfiehlt Verfasser den Engler'schen Apparat und die folgende bequeme Handhabung desselben. Für flüssige Maschinenöle wird eine Temperatur von 25° gewählt, die man so erreicht, dafs man nach Einfüllung des Oeles das Wasser des äufseren Behälters auf 30 bis 35° bringt und nachdem das Oel eine Temperatur von 25° angenommen hat, das Wasser durch anderes von 25° ersetzt, wodurch beide dieselbe Temperatur erhalten, die auch während des eigentlichen Versuches genügend erhalten bleibt. Cylinderöle werden zunächst im Wasserbade auf ungefähr 75° erwärmt in den Apparat gebracht, und sobald die Temperatur auf 70° gefallen ist, Wasser von 75° in den äufseren Behälter. Auf diese Weise erhält man einen Zeitpunkt, wo Oel und Wasser dieselbe Temperatur von 75° haben und setzt dann unverzüglich den Versuch an, bei welchem man noch die Endtemperatur feststellt, um den Einflufs der Luftwärme zu ermitteln. Auch die Reinigung des Engler'schen Apparates ist mindestens so einfach wie die des von Wendriner angegebenen. *B.*

D. B. Dott. Notizen über ein Viscosimeter[3]). — Die Idee, die dem Apparat zu Grunde liegt, ist, dafs aus einem Gefäfs mit zwei verschiedenen weiten Oeffnungen die relativen Flüssigkeitsmengen, die aus den beiden Oeffnungen abfliefsen, mit der Viscosität der Flüssigkeit variiren. Der Apparat selbst kann aus einem Y-Rohr hergestellt werden mit verschieden weiten Oeffnungen oder aus zwei kleinen Glasröhren mit verschieden weiten Oeffnungen, die mit einem Kork in einem umgekehrten weithalsigen Glase stecken, dessen Boden eine Oeffnung hat. Geaicht

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1894, S. 642. — [2]) Vorstehendes Referat. — [3]) Pharm. J. 53, I, 848.

wird das Instrument dadurch, dafs man feststellt, wie viel Wasser in einer bestimmten Zeit durch beide Oeffnungen abfliefst. Die Flüssigkeitsmengen werden gemessen und die kleinere Zahl durch die gröfsere dividirt, wodurch man einen Coëfficienten erhält, der in Beziehung zur Viscosität steht. Die Differenzen zwischen den einzelnen Bestimmungen sind hier viel kleiner als bei den anderen Methoden. *B.*

Richard Kifsling. Die Consistenzprüfung der Maschinenfette [1]). — Das vom Verfasser früher [2]) beschriebene Verfahren zur Consistenzprüfung, welches man [3]) zur Werthbestimmung von Maschinenfetten angewandt hat, soll zu letzterem Zwecke nur in Verbindung mit der Viscositätsprüfung und der chemischen Untersuchung dienen. Für sich allein soll es nur ein Mittel sein, um die Consistenz von Waaren verschiedener Sendung mit einander zu vergleichen. *B.*

Rühren und Filtriren.

C. Maull. Ueber einige neue Laboratoriumsapparate [4]). — 1. Schüttelwerk. Dasselbe besteht aus zwei V-förmig gebogenen und parallel zu einander umgekehrt auf einer Unterlage mit beliebigem Abstand montirten Metallbügeln, die an ihrer höchsten Stelle durch eine abgedrehte Stange verbunden sind, über welche eine Hülse leicht hin und her gleitet. Die Hülse trägt einen unteren Fortsatz mit einer Befestigungsvorrichtigung für Flaschen in horizontaler Lage und einen oberen Ansatz mit einer Uebertragungsstange nach einem Excenter. Der Antrieb des Excenters erfolgt durch eine Rabe'sche Turbine. Der Apparat wird auch in gröfseren Dimensionen für die Technik ausgeführt. 2. Verschlufsvorrichtung für Flaschen. An Stelle von Druckflaschen nimmt der Verfasser gewöhnliche Flaschen, die durch drei Schraubklemmen in einem Ring festgehalten werden. An diesem Ringe ist senkrecht zur Ebene desselben ein Bügel angebracht mit einer vierten Schraube, um auf den Stopfen der Flasche einen beliebigen Druck ausüben zu können. *B.*

Elektrisch betriebene Centrifuge der Firma Schorch u. Co. in Rheydt [5]). — Der hauptsächlich für Färberei, Wäscherei, Bleicherei, Wasch- und Trockenstuben bestimmte Apparat bietet grofse Bequemlichkeit in der Anlage und Handhabung, indem die

---

[1]) Chemikerzeit. **18**, 1867. — [2]) JB. f. 1891, S. 2804. — [3]) Allg. Oesterr. Chem.- u. Technik.-Zeit. 1894; Chem. Ind. **17**, 457. — [4]) Zeitschr. angew. Chem. 1894, S. 395; Chemikerzeit. **18**, 1043. — [5]) Chemikerzeit. **18**, 566—567.

smaschine unter der Trommel auf die Axe derselben auf- ist und keiner weiteren Uebertragung bedarf, so dafs der t von allen Seiten zugänglich ist. Die Lager sind nicht ndern vermögen bei ungleicher Belastung des Apparates geben, wodurch Erschütterungen vermieden und der Ver- an Maschine und Motor möglichst verringert wird. Durch leichgewichtsregulator wird die Maschine zu ruhigem Lauf t. Schmierungen sind unterhalb der Maschine angebracht, ann der Motor bei dieser Anordnung nicht durch heifse etc. beschädigt werden. Der Motor leistet eine Pferdekraft Proc. Nutzeffect, kann rechts und links herumlaufen und leichzeitig als Dynamomaschine geschaltet als Bremse. *B.*

uer Koch-, Misch- und Schmelzapparat der Maschinenfabrik g. Zemsch in Wiesbaden [1]). — Der Apparat besteht aus einander sitzenden Kesseln aus Gufseisen, die einen mit heizbaren Mantel bilden. In dem inneren Kessel befindet Rührwerk an verticaler Antriebsaxe, das aus sieben ln besteht, welche die ganze Oberfläche des Kessels be- n und rein halten. Die Stellung der Schaufeln ist derartig, durch eine Bewegung des Kesselinhalts von oben nach ewirkt wird. Man erhält so eine mischende Bewegung in taler und verticaler Richtung, welche sich gegenseitig ver- Der Apparat wird besonders empfohlen für Betriebe, Flüssigkeiten mit Pulvern, Fette mit Säuren mischen, be- auch für Anilin-, Sprengstoff- und ähnliche Fabriken. nze Apparat ruht mit seiner Axe in Lagern auf eisernen und kann zum Entleeren leicht umgekippt werden. Der- ann für Kraft- und Handbetrieb angelegt werden. *B.*

ters u. Rost. Neue Laboratoriumsapparate [2]). — 1. *Schüttel- ung.* Verfasser haben eine Schüttelmaschine construirt, velche eine drehende und eine seitliche Bewegung der zu nden Flaschen erzielt wird, und welche sehr wenig Kraft n soll. Die Flaschen werden an den beiden Enden der echtwinklig zu einander angebracht und dadurch der todte vermieden. *B.*

ters u. Rost. Neue Laboratoriumsapparate [3]). — *Labora- turbine.* Um eine Stauung des Wassers in der Turbine e dadurch verursachte Bremsung zu verhindern und die kraft besser auszunutzen, haben Verfasser das Triebrad inen Löffelchen versehen, gegen die das einströmende

---

[1]) Chemikerzeit. **18**, 643—644. — [2]) Daselbst, S. 1661. — [3]) Daselbst.

Wasser prallt, um dann gleich abzufliefsen. Zur Regulirung des Zuflusses sind auswechselbare Düsen mit verschieden weiten Bohrungen beigegeben. Die Turbine kann horizontal und vertical gestellt werden und ist in drei Gröfsen bei Peters und Rost in Charlottenburg zu beziehen. *B.*

Neue Laboratoriumsapparate [1]. — Kleine Heifsluftmotoren für Laboratorien. Für Laboratorien, wo zum Betrieb von Turbinen nicht genügend Wasserdruck vorhanden ist, werden zum Antrieb von Schüttelvorrichtungen, Siebmaschinen, Rührwerken, Luftpumpen etc. kleine Heifsluftmotoren empfohlen, die mit Spiritus, Gas oder Petroleum geheizt werden und maximal $^1/_{10}$ *e* leisten können. Dieselben sind bei der Apparaten-Bau-Anstalt von Gustav Christ in Berlin zu beziehen. *B.*

A. Liversidge. Eine combinirte Laboratoriumslampe, Retorten- und Filtrirstativ [2]. — An einem Stativ befinden sich Retortenklammern und Filtrirringe, die beliebig verstellbar sind, aufserdem befindet sich in dem Bleifufse eine Gaszuführung. Auf diese kann je nach Bedarf ein Argandbrenner mit Blechcylinder, der oben Oeffnungen hat, so dafs Tiegel oder Schalen darauf erwärmt werden können, oder ein Glascylinder zu Beleuchtungszwecken, oder ein Bunsenbrenner mit Luftregulirung und Schornstein ebenfalls zum Erhitzen von Tiegeln und Schalen oder ein Schnittbrenner zum Biegen von Glasröhren oder zu Beleuchtungszwecken, oder ein Löthrohrbrenner aufgesetzt werden. Wird ein Brenner nicht gebraucht, so hat er seinen Platz auf einem Dorn, der sich ebenfalls auf dem Stativ befindet. *B.*

E. Cramer. Nitrocellulosehaltiges Filtrirpapier [3]. — Den Uebelstand, dafs die Veraschung der Filter bei analytischen Arbeiten zu langsam erfolgt, sucht der Verfasser dadurch zu heben, dafs er Filter aus ganz oder theilweise nitrirter Cellulose herstellt. Diese Filter sollen den Vorzug schneller Verbrennlichkeit, eine geringere Verfilzungsfähigkeit und Hygroskopicität besitzen. *B.*

Max Kaehler. Eine verbesserte Filterscheibe [4]. — Da die gebräuchlichen Porcellan-Filterplatten meist nicht dicht an den Trichter anschliefsen, versieht Verfasser dieselben mit einer Rinne, die rund um die Scheibe herumläuft und durch einen dicken Gummiring ausgefüllt ist, wodurch ein vollständiger Anschlufs an die Trichterwände erzielt wird. Um stets eine horizontale Lage der Filterplatte zu erreichen, trägt die Scheibe nach unten einen

---

[1]) Chemikerzeit. **18**, 1868. — [2]) Chem. News **69**, 219. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1894, S. 269. — [4]) Amer. Chem. Soc. J. **16**, 58—59.

Glasstab, der in das Trichterrohr hineinragt. Für weite Trichterröhren kann man den Glasstab durch einen Kork verstärken. Die Platten sind von Kaehler und Martini zu beziehen. *B.*

W. C. Ferguson. Eine Waschflasche mit Druckluft [1]). — Zum Auswaschen von Niederschlägen in sehr feiner Vertheilung, oder die sehr fest an den Gefäfswänden haften, benutzt Verfasser eine Vorrichtung, welche gestattet, das Waschwasser unter einem beliebig höheren Druck anzuwenden. Die Vorrichtung besteht in starkwandigen Waschflaschen, die an eine Druckluftleitung angeschlossen werden, mit einem Hahn zur Regulirung des Druckes. Durch geeignete Wahl des Ausflufsrohres des Waschwassers kann man entweder einen sehr dünnen scharfen Strahl oder einen starken Strom des Wassers erhalten. Wenn es sich darum handelt, eine grofse Menge von Niederschlägen auszuwaschen, so bietet die Vorrichtung eine grofse Erleichterung. *B.*

Fafsbender und Engels. Filtrir- und Fällungsapparat [2]). — Um sehr feinkörnige und leicht oxydirbare Niederschläge schnell grobkörnig oder flockig zu erhalten und leicht filtriren zu können, benutzen Verfasser an beiden Enden conisch eingeengte Glasgefäfse, an die unten zwei ungleich lange Hahnröhren eingeschmolzen sind, und deren obere Oeffnung durch einen Gummistopfen mit Doppelkugel-Trichter verschlossen ist, um beim Schütteln das Verspritzen von Flüssigkeit zu vermeiden. Man bringt in ein solches Glasgefäfs die Substanzen, die ausgefüllt werden sollen, bezw. leitet das zur Fällung dienende Gas ein und schüttelt bei aufgesetztem Kugeltrichter fünf bis zehn Minuten lang. Soll in der Hitze gefällt werden, so bringt man die Substanzen heifs in den Apparat oder heizt durch eine eingeführte Dampfschlange. Nach dem Ausfällen bringt man den Apparat so über den Trichter, dafs die kürzere Hahnröhre innerhalb des Trichters, und die längere in der Mitte zu stehen kommt. Nach Oeffnung der Hähne fliefst die Flüssigkeit aus dem längeren Rohr langsam aus, während entsprechend aus dem kürzeren Luft nachsteigt. Es gelang so in fünf Minuten eine Fällung von oxalsaurem Kalk, von Baryumsulfat, von Ammoniummagnesiumphosphat und Schwefelkupfer zur vollständigen Filtration zu bringen. Besonders bei der Bestimmung von Schwefelzink und Schwefelmangan hat sich der Apparat bewährt. Als besondere Vortheile werden erwähnt, dafs Niederschläge, die zur quantitativen Abscheidung sonst 12 bis 24 Stunden bedürfen, in 5 bis 10 Minuten filtrirt werden können, dafs das

[1]) Amer. Chem. Soc. J. **16**, 148—149. — [2]) Chemikerzeit. **18**, 1616—1617.

Filtriren, automatisch und selbst regulirbar, nur einmal nothwendig ist, der Niederschlag auf dem Filter durch das Hinzutreten von Flüssigkeit aufgewirbelt wird und Oxydation des Niederschlages vermieden wird, da er sich stets in der Atmosphäre des Fällungsmittels befindet. Der Apparat ist bei Warmbrunn, Quialitz u. Co. in Berlin zu beziehen. *B.*

Analysentrichter [1]). — Da bei den gewöhnlichen Trichtern das ganze Filter an der Trichterwand anliegt und nur die sehr kleine Spitze zum Ablaufen der Flüssigkeit frei ist, so erfolgt die Filtration meist sehr langsam. Die neuen Trichter haben auf ein Drittel der Höhe einen Absatz, so dafs das Filter nur zu zwei Drittel an der Trichterwand anliegt, während das letzte Drittel des Filters frei in den Absatz hineinragt und so eine gröfsere Oberfläche zum Ablaufen der Flüssigkeit darbietet. Die Trichter sind bei Dr. Rob. Muencke in Berlin zu beziehen. *B.*

P. Der Gooch'sche oder Filtrirtiegel [2]). — Der Verfasser giebt eine Beschreibung des Gooch'schen Tiegels und eine Anleitung zur Herstellung des zu den Filtrationen dienenden Asbests, sowie zur Benutzung des Tiegels zu Filtrationen, die genauer ausfallen als auf gewöhnlichem Wege und sich in viel kürzerer Zeit bewerkstelligen lassen. Er wird empfohlen für Bestimmungen des Baryumsulfats, des Chlorsilbers, der arsensauren Ammoniakmagnesia, von Chromoxyd u. s. w. Auch als Rose'scher Tiegel läfst sich der Apparat verwenden. Nicht besonders gut gelingen damit die Bestimmungen von Sulfiden, da der Schwefel sehr leicht mit durchläuft und die Entscheidung, ob mit diesem auch Sulfid verloren gegangen, sehr schwierig ist. *B.*

Biegsame Metallschläuche der Firma Wilh. Hermann Schmidt, Fabrik biegsamer Metallschläuche in Magdeburg [3]). — Dieselben sollen als Ersatz der dickwandigen Gummischläuche für Dampf- und Hochdruck dienen. Sie bestehen aus Vollgummischläuchen ohne Einlage, die mit einem patentirten Geflecht aus weichen Metallen umgeben sind. Der reine Gummischlauch dient als Dichtung, während das Geflecht den Druck aufnimmt. Als besondere Vortheile dieser Metallschläuche werden das leichte Gewicht, die gofse Elasticität und die Unmöglichkeit des Knickens, Brechens oder Platzens angeführt. Die Schläuche können auch mit innerer Metallauskleidung hergestellt werden. *B.*

Neue Apparate [4]). — Apparate aus Silber. W. C. Heräus

[1]) Chemikerzeit. **18**, 2018. — [2]) Pharm. Centr.-H. **35**, 273—274. — [3]) Chemikerzeit. **18**, 840. — [4]) Daselbst, S. 1997.

hat eine Methode ausgearbeitet, nach welcher Silber ohne Loth dicht verbunden werden kann. Es werden so Silberkessel von 1 cbm Inhalt, Druckbirnen von 250 Liter Inhalt, Heizschlangen, die bei 40 m Länge mit 6 bis 7 Atm. seit Monaten im Betrieb sind, hergestellt. *B.*

C. Bohn. Ein bequemer Heberansauger und eine Vorrichtung zur sicheren Uebertragung selbst der kleinsten Tröpfchen [1]). — Um das Ansaugen der Heber mit dem Munde zu vermeiden, verbindet Verfasser das Saugende des Hebers mittelst eines kegelförmigen Kautschukrohres, um die Anwendung des Apparates für alle Rohrweiten zu ermöglichen, mit einem Kölbchen, dessen seitliches Ansatzrohr einen Kautschukdruckballon trägt. Durch Zusammendrücken des Ballons prefst man Luft aus dem Heber und beim Nachlassen des Druckes wird der Heber angesaugt. Man entfernt jetzt Kölbchen mit Ballon und Verbindungsschlauch und der Heber fliefst mit seiner vollen Stärke. Man kann das Kölbchen auch durch ein ⊢-Rohr ersetzen, dessen wagerechter Arm den Ballon trägt, man verschliefst die untere Oeffnung beim Ansaugen mit dem Finger, hat aber um so mehr zu beobachten, dafs keine Flüssigkeit in den Ballon gelangt. Um kleine Mengen Flüssigkeit, wie zersprengte Quecksilbertröpfchen u. s. w., zu übertragen, verbindet man den Druckballon mit einer Kugelröhre, deren Ende zu einer feinen Spitze ausgezogen und rechtwinklig umgebogen ist. Prefst man Luft aus dem Apparat, so wird, wenn man den Druck aufhebt und die Spitze dem aufzuhebenden Tropfen nähert, letzterer mit grofser Kraft in die Spitze und somit in die Röhre hineingezogen. *B.*

Peters und Rost. Korkpresse [2]). — Da bei den gewöhnlichen Korkpressen der Kork nur geprefst wird, wodurch er leicht zerdrückt wird, construirten Verfasser einen Apparat, mit dem der Kork geprefst und gleichzeitg gerollt wird. Es wird dies erreicht dadurch, dafs um ein feststehendes Rad ein anderes nur halb ausgeführtes mit einer Handhabe excentrisch herumgeführt wird. Die Räder haben Riefen und der zwischen die Räder gebrachte Kork wird durch die Bewegung des Halbrades gerollt und gleichzeitig geprefst. *B.*

A. Winkelmann und O. Schott. Einige Beobachtungen mit einem neuen Gerätheglas [3]). — Ein von den Verfassern hergestelltes neues Gerätheglas ist so widerstandsfähig gegen Temperatur-

[1]) Chemikerzeit. 18, 1278. — [2]) Daselbst, S. 2042. — [3]) Zeitschr. Instrumentenk. 1894; Ref.: Chem. Centr. 65, I, 881—882.

wechsel, dafs Kolben oder Bechergläser etc. hieraus ohne Drahtnetz in einem starken Bunsenbrenner oder Fletchergebläsebrenner erhitzt werden können. Durch Anwendung dieser Gefäfse wird 1 Liter Wasser in dreieinhalb bis vier Minuten zum Sieden gebracht, was eine Zeitersparnifs von 60 Proc. und einen Minderverbrauch von Gas um 58 Proc. bedeutet. Es wird von chemischen Reagentien bedeutend weniger angegriffen als das böhmische Apparatenglas. Gegen Wasser von gewöhnlicher Temperatur ist es vier- bis fünfmal, bei 80° elf- bis zwölfmal, gegen Alkalicarbonat dreimal widerstandsfähiger. Der Preis ist ca. doppelt so hoch wie der des böhmischen Kaliglases. Die Gläser sind bei Max Kaehler und Martini in Berlin zu beziehen. *B.*

Alexander v. Kalecsinszky. Ueber die Aufbewahrung reiner alkalischer Lösungen [1]). — Für alkalische Lösungen, welche das Glas und Porcellan angreifen, schlägt Verfasser zur Aufbewahrung einen Metallbecher vor, der aus sehr dünnem Platin- bezw. Silberblech gefertigt ist und in eine cylindrische Glasflasche, deren Boden sich abschrauben läfst, eingepafst ist. Die Mündung der Flasche ist wie bei jeder Spritzflasche mit einem doppelt durchbohrten Kork verschlossen, durch dessen eine Bohrung eine Platinbezw. Silberröhre eingesetzt ist. Der Gebrauch der Flasche ist wie der jeder gewöhnlichen Spritzflasche. *Tr.*

Glasätzflüssigkeit [2]). — 36 g Fluornatrium werden in 500 ccm Wasser gelöst und 7 g Kaliumsulfat hinzugefügt; aufserdem 14 g Chlorzink in 500 ccm Wasser und 65 g concentrirte Salzsäure. Diese beiden Flüssigkeiten werden nach Bedarf zu gleichen Theilen in einem ausgehöhlten Paraffinwürfel unter Zusatz von etwas chinesischer Tusche, um die Schriftzüge sichtbar zu machen, zusammen gemischt. Diese Glasätztinte besitzt den Vorzug, dafs sie nicht ausläuft, und selbst die feinsten Striche in ihrer Stärke bestehen bleiben. *B.*

Vorlesungsversuche.

H. N. Warren. Ein elektrischer Ofen für den Vorlesungstisch [3]). — Die Reduction der schwer schmelzbaren Erden und die Darstellung kleiner Mengen ihrer Legirungen nimmt Verfasser in einem elektrischen Ofen vor, der aus einem Mantel von feuerfestem Material besteht, in dessen Boden ein Hohlcylinder aus Graphit eingesetzt ist, während durch den Deckel ein Stab aus

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 7, 384—385. — [2]) Centr.-Ztg. Optik u. Mech. 15, 57; Zeitschr. physik. u. chem. Unterr. 7, 304. — [3]) Chem. News 70, 235.

Graphit eingeführt ist, der so gestellt werden kann, dafs der Lichtbogen die in der Höhlung befindliche Substanz trifft. Mit dem Ofen ist eine kleine Pfanne verbunden, in der ebenfalls ein Lichtbogen erzeugt werden kann zur Reduction von Mineralien, welche sehr fein gepulvert, mit Pyroxylin zu dünnen Stäbchen geformt und so zwischen die Kohlenspitzen gebracht werden. *B.*

Max Rosenfeld. Vorlesungsversuche [1]). — 1. Temperaturveränderung beim Auflösen. Um die Temperaturveränderung zu demonstriren, die beim Auflösen einer Substanz in einem Lösungsmittel auftritt, benutzt Verfasser einen Apparat, der aus einem weithalsigen Pulverglas besteht, in welchem sich ein kleines Präparatenglas befindet. Das Pulverglas ist durch einen Kork mit zwei Glasröhren verschlossen, von denen die eine durch ein Stückchen Kautschukschlauch mit Quetschhahn verschlossen ist, die andere durch einen längeren Schlauch mit dem zweiten Theile des Apparates verbunden ist. Letzterer ist ein Pulverglas, durch dessen Korkverschlufs zwei 70 bis 80 cm lange Glasröhren bis ungefähr auf den Boden des Glases ragen, welch letzteres mit einer deutlich sichtbaren gefärbten Flüssigkeit gefüllt ist. Der Kautschukschlauch steht mit einer dieser Röhren in Verbindung. Bringt man in das erste Pulverglas das Lösungsmittel, in das Präparatengläschen die zu lösende Substanz, verschliefst den Apparat, stellt durch den Quetschhahn den Druck im Innern ins Gleichgewicht und bringt die Substanz mit dem Lösungsmittel in Berührung, so zeigt sich die Erwärmung oder Abkühlung durch Steigen der gefärbten Flüssigkeit in der einen oder anderen Röhre sofort an. 2. Ueber das Brennen von Luft in Leuchtgas. Die Versuche werden mit dem von J. Habermann [2]) angegebenen Apparate ausgeführt. Derselbe besteht aus einem Bunsenbrenner mit guter Luftregulirung, auf den mit einem Kork ein Lampencylinder aufgesetzt ist. Durch den Kork führt noch ein kleines Metallröhrchen. Man zündet bei abgeschlossener Luftregulirung den Gasstrom an der oberen Mündung des Lampencylinders an, dreht den Gasstrom ein, bis die Flamme unter Explosion in den Cylinder hineinschlägt und öffnet dann schnell den Gashahn wieder. Es erscheint sofort die farblose Luftflamme an der inneren Mündung des Metallröhrchens. Oeffnet man die Luftregulirung des Brenners, so wandert die Luftflamme auf den Brenner über, und es erscheint nach kurzer Zeit über dem Lampencylinder freischwebend eine

[1]) Zeitschr. physik. u. chem. Unterr. 7, 126—128; Ref.: Chem. Centr. 65, I, 760. — [2]) JB. f. 1892, S. 493.

zweite farblose Flamme. Die Regulirung derselben hat man in der des Gashahnes vollständig in der Gewalt. Durch Abschlufs der Luftregulirung des Brenners geht die Luftflamme wieder auf das Metallröhrchen über. Man kann das Zurückschlagen der Flamme in den Glascylinder auch dadurch bewirken, dafs man durch das Metallröhrchen mit Hülfe eines Glasröhrchens einen kurzen heftigen Luftstrom genau vertical durch den Cylinder hindurchbläst. Die weiteren Erscheinungen verlaufen genau wie oben. *B.*

Lothar Meyer. Elektrolyse der Salzsäure als Vorlesungsversuch [1]). — Den bei der Elektrolyse der Salzsäure bestehenden Uebelstand, dafs die Volume Chlor und Wasserstoff nicht gleich sind, sucht Verfasser dadurch zu verhindern, dafs die Gase, bevor sie aufgefangen werden, nicht durch eine hohe Flüssigkeitssäule hindurchtreten müssen, wie es in folgendem Apparat vorgesehen ist. In die unteren Oeffnungen eines H-Rohres sind mit Kautschukschläuchen und Glasröhren Kohleelektroden eingesetzt, über welchen sich nur wenig concentrirte Salzsäure befindet. In die oberen Oeffnungen des H-Rohres sind rechtwinklig gebogene Glasröhren eingesetzt, welche in der Mitte des horizontalen Theiles Dreiweghähne enthalten, durch welche die beiden Arme des Entwickelungsgefäfses entweder mit der Atmosphäre oder mit den unter den Hähnen angeschmolzenen verticalen Eudiometerröhren verbunden werden können. Die beiden Eudiometerröhren sind unten offen und stehen in Glasschalen, die einerseits mit Chlorwasser, andererseits mit reinem Wasser gefüllt sind. Durch Ansaugen werden die Eudiometerröhren mit den betreffenden Flüssigkeiten gefüllt, der Strom angestellt, wobei man die Gase bis zur Sättigung der Salzsäure mit Chlor in die Luft leitet; dann werden die Hähne so gestellt, dafs die Entwickelungsgefäfse mit den Eudiometerröhren communiciren. Nach Füllung der Röhren mit Gas werden die Hähne wieder verstellt und man hat dann in beiden Schenkeln gleiche Volume. Der Apparat ist bei Gustav Heerlein in Tübingen zu beziehen. *B.*

Alexander Gunn. Eine neue Reaction zur Illustration der Dissociationserscheinung [2]). — Fügt man zu einer verdünnten wässerigen Zinksulfatlösung tropfenweise Ammoniak bis zur Wiederauflösung des Niederschlages, dann zwei Tropfen im Ueberschufs, so erhält man eine Flüssigkeit, die bei geringer Erwärmung sich sehr stark trübt, beim Abkühlen aber sofort wieder klar wird.

---

[1]) Ber. 27, 850—853. — [2]) Chem. News 70, 223.

Diese Erscheinung ist nur auf eine Dissociation der Zinksulfatammoniakverbindung zurückzuführen, da der Niederschlag beim Erwärmen momentan entsteht, beim Abkühlen vollständig wieder verschwindet. Bläst man durch die ammoniakalische Lösung Luft bis zur Vertreibung des freien Ammoniaks, so fällt ein körniger ammoniakhaltiger Niederschlag aus. Ein ammoniakfreier Niederschlag fällt nach starkem Kochen der Lösung aus. Kühlt man die Flüssigkeit mit dem Niederschlage ab, so kehrt sie in ihren ursprünglichen Zustand zurück. *B.*

Robert Lüpke. Versuche zur Veranschaulichung der neueren Theorie der Elektrolyse [1]). — Die Entstehung des galvanischen Stromes bei der Combination von Leitern erster und zweiter Classe wird durch die Contacttheorie und chemische Theorie nur ungenügend erklärt. Erst durch die osmotische Theorie von Nernst vom Jahre 1889, die sich auf den Theorien der Stromleitung von Helmholtz, der elektrolytischen Dissociation von Arrhenius und der Lösungen von van't Hoff aufbaut, ist dies in befriedigender Weise gelungen. Um diese Theorien zu demonstriren, werden folgende Versuche ausgeführt. 1. Einige elektrolytische Versuche. Elektrolyse des Magnesiumchlorids. Als Elektrolyt verwendet man das Kaliummagnesiumchlorid, das man durch Eindampfen von Lösungen von 20 g Magnesiumchlorid, von 7,5 g Kaliumchlorid unter Zusatz von 3 g Chlorammonium und Schmelzen des Rückstandes erhält. Die geschmolzene Masse wird in den Kopf einer vorher erwärmten Thonpfeife gegossen, durch dessen Stiel eine Stricknadel als Kathode eingeführt ist, während ein Kohlestab als Anode dient. Man elektrolysirt mit dem Strom von fünf Accumulatoren, wobei der Pfeifenkopf mit einer Flamme gelinde weiter erhitzt wird. Das Chlor läfst sich in der Nähe der Anode durch feuchtes Lackmuspapier leicht nachweisen. Das Magnesium verbrennt zum Theil an der Oberfläche, man kann es aber durch eine Schicht feinen Holzkohlenpulvers gegen die Luft schützen. Nach einem Stromdurchgang von 20 Minuten läfst man erkalten und erhält beim Zerschlagen der Masse das Metall in Gestalt von glänzenden, silberweifsen Kügelchen, die, in einer Kupferdrahtschlinge erhitzt, mit blendendem Licht verbrennen. Die Elektrolyse von Aluminiumchlorid verläuft in derselben Weise. Den Elektrolyten erhält man nach V. Meyer's Methode durch Erhitzen von Aluminiumspänen in einem Strome von trockenem Salzsäuregas. Das sublimirte Aluminiumchlorid wird in geschmolzenes

[1]) Zeitschr. physik. u. chem. Unterr. 8, 10—22.

Chlorkalium eingetragen, und die Masse auf einem Porcellanscherben ausgegossen. Das Doppelsalz hält sich sehr gut. Der Versuch entspricht dem technischen Verfahren der Aluminiumgewinnung mit dem Unterschiede, dafs Kryolith der Elektrolyse unterworfen wird. Analog verläuft die Elektrolyse von geschmolzenem Bleichlorid. Schon nach einem Stromdurchgange von zehn Minuten erhält man genügende Mengen metallischen Bleies. Zur Elektrolyse von geschmolzenem Aetzkali bringt man in eine Platinschale Quecksilber und schmilzt über diesem das Aetzkali. Man macht die Schale zur Kathode und ein Platinblech zur Anode und elektrolysirt mit dem Strome von fünf Accumulatoren. Nach einer halben Stunde hat man festes Amalgam. Wie aus geschmolzenem Bleichlorid, so erhält man aus einer concentrirten wässerigen Zinkchloridlösung ebenfalls direct Metall und Chlor. Die Elektrolyse wird in einem U-Rohr ausgeführt, das unten zu einer Kugel erweitert ist. Die Platinelektroden sind in die Schenkel eingeschmolzen. Nach dem Durchgang des Stromes von zehn Accumulatoren während 20 Minuten ist die Kugel mit langen Zinkkrystallen erfüllt. Bei verdünnten Metallsalzlösungen und Anwendung einer Anode aus dem in Lösung befindlichen Metall wird diese durch das Chlor aufgelöst. Eine besonders schöne Ausscheidung erhält man bei folgender Versuchsanordnung. In einen Glascylinder von ca. 2 Liter Inhalt führt man von unten einen Kupferdraht ein mit angegossener 7 cm breiter Zinnanode. Von oben einen eben solchen Draht mit angelötheter Kupferschale. Den Elektrolyten erhält man durch Auflösen von 65 g Stanniol in Salzsäure, Verdampfen der überschüssigen Säure und Verdünnen der Flüssigkeit auf ca. 1,5 Liter. Der elektrische Strom, der zur Zerlegung verwandt wird, darf keinen Wasserstoff zur Abscheidung bringen. Das Zinn scheidet sich sofort in baumartig verzweigten, glänzenden Streifen aus, die bald von der Kathode abfallen, um anderen Platz zu machen. Bei der Elektrolyse der Salzsäure sind beide Ionen direct und deutlich erkennbar zu machen. In einem Hofmann'schen Apparat mit Kohleelektroden zerlegt man ein Gemisch von 10 Thln. Salzsäure von der Dichte 1,125 und 150 Thln. einer Chlorcalciumlösung von der Dichte 1,36 durch einen Strom von fünf Accumulatoren während 50 Minuten bei offenen Hähnen. Schliefst man nun, so erhält man in den Schenkeln gleiche Raumtheile von Chlor und Wasserstoff. Bei den bisherigen Versuchen gelangten die Bestandtheile der Elektrolyte unmittelbar zur Abscheidung. Bei anderen treten an den Elektroden noch secundäre Reactionen zwischen den Ionen

und den Elektroden, oder zwischen den Ionen und dem Elektrolyten oder dem Wasser, oder zwischen den Ionen selbst auf, und es gelangen erst die Producte dieser zur freien Abscheidung. Läfst man zum Beispiel in einer concentrirten Kupfersulfatlösung den Strom zwischen einer Silberkathode und Kupferanode übergehen, so überzieht sich die Kathode mit einer rothen Kupferschicht, während die Anode an Gewicht abnimmt. Bei Anwendung einer Platinanode scheidet sich an dieser Sauerstoff ab, indem das primär entstandene SO_4-Ion sich mit dem Wasserstoff des Wassers zu Schwefelsäure vereinigt und Sauerstoff in Freiheit gesetzt wird, während vorher das SO_4-Ion sich mit dem Kupfer der Anode zu löslichem Kupfersulfat vereinigte. Diese Reactionen eignen sich zur Darstellung von Sauerstoff und Wasserstoff in getrennten Apparaten, in denen einmal Kupfersulfat, das andere Mal verdünnte Schwefelsäure mit je einer Kupfer- und Platinelektrode zerlegt wird. Nicht anders verhalten sich die Sauerstoffsalze der Alkalimetalle bei der Elektrolyse, bei welcher ebenfalls primär das Metall und der Säurerest entsteht. Nun wirkt das Alkalimetall und der Säurerest secundär auf das Wasser ein und es resultirt Wasserstoff und Sauerstoff. Dafs thatsächlich primär Metall gebildet wird, läfst sich leicht dadurch nachweisen, dafs sich bei Anwendung einer Kathode aus Quecksilber ein Amalgam bildet, welches erst später bei Berührung mit Wasser Wasserstoff entwickelt. Das Wasser selbst wird durch den Strom niemals primär zerlegt, da es in vollkommenster Reinheit Nichtelektrolyt ist; eine Zerlegung findet nur statt auf Zusatz von Schwefelsäure, deren Ionen in secundärer Reaction Wasserstoff und Sauerstoff liefern. Bei Anwendung von 1 Vol. Schwefelsäure auf 5 Vol. Wasser und hoher Stromdichte entsteht Ozon nach den Gleichungen $6H_2HSO_4 = 6H + 6HSO_4$, $6HSO_4 + 3H_2O = 3H_2SO_4 + O_3$. Man erhält einen ozonreichen Sauerstoffstrom bei Anwendung folgender Apparate: In einen Standcylinder ist ein zweiter engerer, unten offener Cylinder luftdicht eingesetzt und selbst gasdicht verschlossen. In jeden Cylinder ragt eine drahtförmige Platinelektrode und ein Gasentbindungsrohr. Elektrolysirt man in diesem Apparate obige Schwefelsäure mit dem Strome von fünf Accumulatoren, so entweicht aus dem Entbindungsrohr des inneren Cylinders Wasserstoff, aus dem des äufseren stark ozonhaltiger Sauerstoff, mit dem man die für Ozon charakteristischen Reactionen ausführen kann. Die Darstellung des Chlorstickstoffs durch Elektrolyse einer concentrirten Salmiaklösung beruht ebenfalls auf einer secundären Reaction nach der Gleichung $Cl_6 + NH_4Cl = NCl_3 + 4HCl$.

Nicht anders erklärt sich die Bildung von Bleisuperoxyd bei der Elektrolyse einer alkalischen Bleilösung in einer unten mit einem Tubus versehenen Glasschale, in welche man eine Platinschale als Anode einhängt. Als Kathode dient ein durch den Tubus eingeführter Eisendraht, als Elektrolyt eine 5 proc. Bleinitratlösung, die mit dem gleichen Volumen Normalnatronlauge versetzt ist. Bei Anwendung von einem Accumulator erhält man schon nach 15 Secunden farbige Ringe von Bleisuperoxyd. Noch besser ist die Erscheinung bei Anwendung von Mangansulfat. Die bei der galvanischen Versilberung stattfindende Reaction läfst sich nach Hittorf durch folgende Gleichungen darstellen: $KAgCy_2$ zerfällt in $K + AgCy_2$, $K + KAgCy_2 = 2KCy + Ag$, $AgCy_2 + Ag\,(Anode) + 2KCy = 2KAgCy_2$. Die secundäre Ausscheidung des Silbers an der Kathode bewirkt die Gleichförmigkeit des Niederschlages, da primär ausgeschiedenes Silber sich in nadelförmigen Krystallen ansetzt. Bei der Elektrolyse von Ferrocyankalium entsteht im Anodenraum Berlinerblau, an der Kathode Wasserstoff, was Hittorf durch folgende Reactionsgleichungen erklärt: K_4FeCy_6 zerfällt in $K_4 + FeCy_6$; $K_4 + 4H_2O = 4KOH + 4H$, $FeCy_6 + 2H_2O = H_4FeCy_6 + O_2$ und $7H_4FeCy_6 + O_2 = 24HCy + (Fe_2)_2(FeCy_6)_3 + 2H_2O$. Ein weiteres Beispiel der secundären Reaction ist die Bildung von Aethan und Wasserstoff bei der Elektrolyse einer concentrirten Lösung von Natriumacetat. Das Salz zerfällt primär in $Na + CH_3COO$. Dann erfolgt secundär $Na + H_2O = NaOH + H$ und $2CH_3COO = C_2H_6 + 2CO_2$. Als Apparat dient ein Standcylinder mit Thondiaphragma, die beide gasdicht verschlossen sind. Beide sind mit Gasentbindungsröhren versehen, aufserdem sind im Thoncylinder eine Platinelektrode und im Glascylinder ein Kupferblech als Kathode vorhanden. Die Gase werden, nachdem sie durch Wasser resp. Barytwasser gewaschen sind, über der pneumatischen Wanne aufgefangen. Als Polsucher wird ein kleiner Apparat empfohlen, dessen Wirkung ebenfalls auf einer secundären Reaction beruht. In einer kleinen Zersetzungszelle mit getrennten Elektrodenräumen wird zwischen ringförmigen Platinelektroden Kochsalzlösung, die mit einer geringen Menge von Phenolphtaleïn in Alkohol versetzt ist, durch den Strom zerlegt. Die Rothfärbung des Indicators in einem der Elektrodenräume zeigt die Anwesenheit von freiem Alkali und somit den negativen Pol an. 2. Das Faraday'sche Gesetz. Zur Demonstration des Faraday'schen Gesetzes, dafs derselbe Strom in den verschiedenen Elektrolyten gleich viel Valenzen frei macht oder

sie in andere Combinationen überführt, verfährt Verfasser wie folgt: Derselbe Strom von fünf Zellen wird durch einen Hofmann'schen Wasserzersetzungsapparat und vier Tröge mit Silberlösung, Kupferchlorürlösung, Kupfersulfatlösung und Zinnchloridlösung sämmtlich von bestimmter Concentration hindurchgeschickt, und die auf den gewogenen Platinkathoden niedergeschlagenen Metalle gewogen. Es werden äquivalente Mengen erhalten. Auf diese Versuche baute Helmholtz seine elektrochemische Theorie auf, nach welcher jeder Valenzwerth eines elementaren oder zusammengesetzten Ions mit der nämlichen positiven oder negativen Elektricitätsmenge, die gleichsam wie ein elektrisches Atom sich nicht weiter theilen läfst, geladen ist. Durch diese Annahme erklärt sich dann leicht die Elektricitätsleitung in Leitern zweiter Classe und die qualitativen und quantitativen Verhältnisse bei derselben. *B.*

L. Bleekrode. Einige Experimente mit fester Kohlensäure[1]). — Verfasser erhielt die feste Kohlensäure nach dem von Bianchi vorgeschlagenen Verfahren mit Hülfe eines Tuchbeutels und prefste das lockere Pulver, um eine längere Haltbarkeit zu erzielen, durch starken Druck zusammen; er erhielt so durchscheinende Stücke der Substanz, für welche er das spec. Gew. 1,3 bis 1,6 ermittelte. Die schon von Riefs und Joly beobachteten elektrischen Erscheinungen wurden auch hier erhalten und konnten bei dem ausströmenden Gase und bei der festen Substanz mit einem Goldblattelektroskop nachgewiesen werden. Verfasser glaubt das Entstehen von Elektricität auf Partikelchen der festen Kohlensäure in dem Gase in Berührung mit den Ausströmungsöffnungen zurückführen zu müssen. Die dem Verdichtungsbeutel entnommene feste Substanz, mit einem Elektroskop in Berührung gebracht, giebt eine starke negative Ladung ab, welche unter dem Recipienten der Luftpumpe durch Evacuiren verringert, bei Zufuhr von Luft wieder verstärkt wird. Ein Stück der stark zusammengeprefsten Substanz, mit der Hand oder einem Fuchsschwanz gerieben, nimmt sofort eine starke negative Ladung an. Ebenso wird beim Reiben mit einem Metallstabe das Metall positiv, die Kohlensäure negativ. Die von einem frisch bereiteten Stück fester Kohlensäure angezeigte Ladung beträgt wenigstens 200 Volts. Wenn die Substanz einige Zeit an der Luft gelegen hat, zeigt das Elektroskop zunächst keine Ladung an, bleibt dieselbe aber einige Zeit in Berührung mit dem Instrument und wird dann entfernt, so ist das Instrument geladen, was Verfasser dem Strom gasförmiger Kohlen-

---

[1]) Phil. Mag. **38**, 81—89.

säure zuschreibt, die an der Berührungsfläche entwickelt wird und beim Entweichen die entgegengesetzte Ladung des Instruments mit fortführt. Dafs die Erscheinung nach einiger Zeit aufhört, erklärt sich durch den Einflufs der Luftfeuchtigkeit oder dadurch, dafs die Elektroskopplatte zu kalt wird, um Gas zu entwickeln. Durch eine starke Gasentwickelung an der Berührungsstelle von Metall und stark zusammengeprefster fester Kohlensäure entsteht auch, wenn das Metall in einer glatten dünnen Scheibe angewandt wird, ein lauter Ton, indem das Gas nur an den besten Berührungsstellen entwickelt wird, hier schlecht entweichen kann und so in Vibration versetzt wird und den Ton erzeugt. Wird eine sehr dünne runde Kupferplatte auf ein solches Stück Kohlensäure gelegt, so geräth das Metall mit in Schwingungen und der Ton wird verstärkt. Es ist jedoch nothwendig, dafs die feste Kohlensäure sehr stark zusammengeprefst ist, weil sonst das Gas durch die Poren derselben entweicht. Wie Kupfer verhält sich auch Silber, Eisen, Aluminium und Blei, ferner Quarz und Steinsalz. Keinen Ton geben Wismuth, Kohle und Holz. Dieselben Versuche lassen sich bei höherer Temperatur auch mit anderen Substanzen anstellen, welche starke Verdunstung zeigen, wie Quecksilberchlorid, Campher und besonders Salmiak. Um Quecksilber, das durch feste Kohlensäure und Aether sehr schnell zu einer compacten Masse erstarrt, krystallisirt zu erhalten, wählte Verfasser folgenden Weg. In eine kleine, aus fester Kohlensäure geprefste Schale wurde Quecksilber gegeben, wobei zunächst durch die verdampfende Kohlensäure ein lauter Ton entsteht, das Quecksilber jedoch nicht sofort erstarrt, weil die Gashülle die Wärme des Metalls nur langsam ableitet. Nachdem die Vibrationen aufgehört haben, giefst man den flüssigen Inhalt aus und hat nun ein sehr dünnes Gefäfs aus erstarrtem Quecksilber, in dessen Hohlraum mehrere centimeterlange, farnblattähnliche Krystalle von Quecksilber hineinragen. Einige Versuche, die Dewar mit flüssiger Luft ausführt, gestalten sich für Kohlendioxyd wie folgt. Von drei Glasgefäfsen von gleicher Gestalt und Gröfse ist das erste mit einem Luftmantel, das zweite mit einem evacuirten Mantel, das dritte mit einem doppelten derartigen Mantel umgeben. Bringt man in alle drei ein Gemisch aus fester Kohlensäure und Aether, so überzieht sich das erste mit Reif, das zweite mit einem leichten Feuchtigkeitshauch, das dritte bleibt klar. Ersetzt man die Luft im Mantel des ersten Gefäfses durch Wasserstoff oder Kohlendioxyd, so ergiebt sich, dafs Wasserstoff ein bedeutend viel gröfseres Leitungs- und Strahlungsvermögen besitzt als Kohlendioxyd und

letzteres ein etwas gröfseres als Luft. Zu demselben Schlufs gelangt Verfasser dadurch, dafs er verschiedene Glühlampen, die von demselben Strom gespeist werden, mit verschiedenen Gasen füllt und auswendig an denselben kleine Phosphorstückchen anbringt. Zuerst brennt der Phosphor an der Kohlendioxydlampe, welche nur schwach glüht, dann bei der mit Leuchtgas gefüllten, deren Faden dunkel, dann bei der mit Wasserstoff gefüllten, bei welcher der Faden ebenfalls dunkel. Die Vacuumlampe leuchtet hell, der Phosphor entzündet sich nicht, da die dunkeln Wärmestrahlen im Vacuum nicht geleitet werden und der ganze Strom in Licht verwandelt wird. Verfasser glaubt, dafs durch starke Abkühlung, durch welche die Leitfähigkeit der auch in der Vacuumlampe noch vorhandenen Luftpartikel noch vermindert wird, die Leuchtkraft einer solchen Lampe noch erhöht oder dieselbe Leuchtkraft mit weniger elektrischer Energie erreicht wird.
B.

Lothar Meyer. Ueber Acetylen, eine Warnung [1]). — Im Gegensatz zu anderen brennbaren Gasen, welche mit Sauerstoff gemischt in Gefäfsen mit weitem Hals ohne Gefahr zur Explosion gebracht werden können, darf dieses Experiment mit Acetylengemischen nicht ausgeführt werden, da nach den Erfahrungen des Verfassers regelmäfsig die, wenn auch noch so starken, Cylinder zertrümmert werden. Schon bei einem Drucke von 32 mm Quecksilber erfolgt Entzündung [2]), während bei Wasserstoffknallgas mindestens 100, bei Kohlenoxyd mindestens 200 mm nothwendig sind. Die Geschwindigkeit, mit welcher sich die Explosion in Acetylenknallgas fortpflanzt, ist nach Berthelot und Dixon [3]) kleiner als im Wasserstoffknallgas. Dagegen ist die theoretische Verbrennungstemperatur viel höher als bei Aethylen und es würde, da auf 2 Vol. Kohlensäure beim Aethylen 2, beim Acetylen 1 Vol. Wasserdampf kommt, und die Kohlensäure erst bei höherer Temperatur dissociirt wird als Wasserdampf, die Verbrennung des Acetylens erst bei höherer Temperatur zum Stillstand kommen als die des Aethylens, wodurch sich vielleicht die gröfsere Explosivität des Acetylens erklären läfst. *B.*

Friedrich Brandstätter. Versuche mit Aether [4]). — I. Schwere des Aetherdampfes. Um das hohe specifische Gewicht des Aetherdampfes zu zeigen, füllt Verfasser ein ca. 30 ccm fassendes Pulverglas zur Hälfte mit Aether und verschliefst das-

[1]) Ber. 27, 2764—2765. — [2]) Ann. Chem. 226, 95. — [3]) Phil. Trans. 184, 110. — [4]) Zeitschr. physik. u. chem. Unterr. 7, 183—185.

selbe durch einen Kork, der ein kurzes, dicht unter demselben mündendes Glasrohr trägt und ein längeres S-förmig gebogenes, dessen Ende im Inneren dicht über dem Niveau des Aethers ausführt, während das andere Ende aufserhalb der Flasche 6 bis 8 cm unterhalb demselben zu stehen komnt. Das S-förmige Rohr wirkt so gleichsam als Heber für den Aetherdampf, welcher zu dem tieferen Ende der Röhre abfliefst und hier ohne Gefahr entzündet werden kann. Der Zutritt der Luft zu der Flasche erhöht die Gefahr nicht, bewirkt nur lebhaftere Verdunstung des Aethers und Vergröfserung des Flämmchens. Noch deutlicher wird die Erscheinung, wenn man zwei solcher Gläser, jedes mit einem kurzen geraden und einem längeren, rechtwinklig umgebogenen, dicht über dem Niveau des Aethers mündenden Glasröhrchen durch einen längeren Kautschukschlauch verbindet. Bringt man die Flaschen in ein verschiedenes Niveau, so fliefst der Aetherdampf von der höheren zur niedrigeren und kann an dem kurzen Röhrchen derselben entzündet werden. Beim Heben des tieferen Gefäfses wird das Flämmchen kleiner und erlischt, wenn beide Flaschen im gleichen Niveau stehen. Bei weiterem Heben kann das Flämmchen an der kurzen Röhre der anderen Flasche entzündet werden. 2. Verdunstungskälte des Aethers. Zur Demonstration derselben überschichtet Verfasser in einem starkwandigen Reagensglase 5 ccm Wasser mit 7 ccm Aether und verschliefst dasselbe mit einem dreifach durchbohrten Kork, welcher ein bis auf den Boden des Reagensglases reichendes Glasrohr, ein Thermometer und ein dicht unter dem Kork endigendes, nach aufsen zweimal rechtwinklig umgebogenes Glasrohr mit Specksteinbrenner trägt. Leitet man aus einem Gasometer oder Gebläse einen lebhaften Luftstrom durch das Wasser und den Aether, so verdunstet der Aether schnell und der Dampf kann an dem Brenner ohne Gefahr angezündet werden. Das Thermometer zeigt hierbei bald Temperaturen unter 0° an, bei —7 bis —8° erstarrt plötzlich das ganze Wasser und die Flamme, die im Laufe der Zeit immer kleiner wurde, erlischt. *B.*

W. A. Noyes. Quantitative Arbeiten für das Anfangsstudium der Chemie [1]). — Bezüglich der Arbeiten, die in chemischen Lehrinstituten von den jungen Chemikern ausgeführt werden, schlägt Verfasser vor, die Ausführung von qualitativen Analysen nicht allzusehr in den Vordergrund zu rücken, sondern es mit der genauen Ausführung einiger typischen Arbeitsmethoden bewenden

[1]) Amer. Chem. Soc. J. **16**, 59—62.

und specielle Methoden nach Lehrbüchern studiren zu lassen, viel gröfseren Werth dagegen auf quantitative Arbeiten zu legen, weil diese hauptsächlich für wissenschaftliche und technische Laboratorien, sowie für die Darstellung chemischer Präparate in Betracht kommen. Als besonders instructive Beispiele werden angeführt: Die Bestimmung des Gewichtes von 1 Liter Wasserstoff nach Regnault's Methode, von 1 Liter Sauerstoff, die Bestimmung der Menge Sauerstoff im chlorsauren Kali, der Nachweis des Gesetzes der constanten Proportionen, die Berechnung der Menge chlorsauren Kalis, welche ein gegebenes Volumen Sauerstoff liefert und die Ausführung des Experiments, die Trennung des Perchlorats vom Chlorat und Reinigung des ersteren, das Studium der charakteristischen Eigenschaften des Perchlorats, Chlorats und Chlorids und Prüfung ihrer Reinheit, die Bestimmung des relativen Atomgewichts von Wasserstoff, Chlor und Silber. Durch derartige Aufgaben sollen die Arbeiten des Lernenden wirkliche chemische Arbeiten und keine Spielerei mit Apparaten werden, und die Resultate für den Lehrenden ein Kriterium für die Sorgfalt, mit welcher der Schüler seine Aufgaben auffafst. *B.*

Metalloide.

Wasserstoff, Sauerstoff.

J. Thomsen. Experimentelle Untersuchung zur Feststellung des Verhältnisses zwischen den Atomgewichten des Wasserstoffs und Sauerstoffs[1]). — Der Verfasser bestimmt das Atomgewicht des Wasserstoffs indirect aus dem Verhältnifs der Molekulargewichte von Chlorwasserstoff und Ammoniak nach folgenden Gleichungen:

$$\frac{NH_3}{HCl} = r; \quad H = \frac{r\,Cl - N}{3 - r},$$

worin r das besagte Verhältnifs bedeutet, während die übrigen Buchstaben die Symbole der Elemente sind. In ein kleines Absorptionsgefäfs voll Wasser, durch Lackmus gefärbt, wurde trockener Chlorwasserstoff geschickt und dessen Gewicht bestimmt. Dann wurde mit trockenem Ammoniakgas neutralisirt und das Gewicht des Ammoniaks ermittelt. Das Absorptionsgefäfs war eine Kochflasche mit einem verjüngten Gaszuleitungsrohr und einem Chlor-

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 13, 398—406.

calciumrohr. Der Chlorwasserstoff wurde aus Kochsalz und concentrirter Schwefelsäure gewonnen. Das Ammoniak wurde in der von Stas beschriebenen Weise aus Ammonsulfat gewonnen. Die Schärfe des Neutralisirens mit Lackmus als Indicator wurde durch eine aus neutralem Salmiak dargestellte Vergleichslösung geprüft und als sehr empfindlich befunden. Die erhaltenen Werthe sind:

$$\frac{NH_3}{HCl} = 0{,}467433 \pm 0{,}0000019 \text{ und } \frac{HCl}{NH_3} = 2{,}13934 \pm 0{,}00009.$$

Da für Chlor und Stickstoff folgende Zahlen vorliegen:

		Stas	Ostwald	van der Plaats
	Cl . . .	35,457	35,4529	35,4565
	N . . .	14,044	14,0410	14,0519
so ist:	H . . .	0,9989	0,99946	0,9959

Das Verhältnifs H/O ist in den Grenzen der Genauigkeit der übrigen Atomgewichtsbestimmungen nach Thomsen also $^1/_{16}$.

v. Lb.

L. Meyer und K. Seubert. Ueber das Verhältnifs der Atomgewichte des Wasserstoffs und des Sauerstoffs [1]. — Bei der sehr guten Uebereinstimmung der verschiedenen von Thomsen ausgeführten Versuche, in denen er das Verhältnifs der Aequivalentgewichte von Ammoniak und Chlorwasserstoff bestimmte, mufs, vorausgesetzt, dafs sie keinen constanten, allen gemeinsamen Fehler enthalten, gefolgert werden, dafs bislang das Aequivalentgewicht des Ammoniaks ein wenig zu grofs oder das der Salzsäure zu klein angenommen wurde. Die von ihm ermittelten neuen Aequivalentgewichte benutzt Thomsen [2] zur Berechnung des Verhältnisses der Atomgewichte von Wasserstoff und Sauerstoff und findet es innerhalb der unvermeidlichen Fehlergrenzen zu 1:16, während zahlreiche neuere Bestimmungen Werthe ergeben haben, die zwischen 15,88 bis 15,96 liegen. Gegen diese Verwerthung der Versuche erheben Verfasser principielle Bedenken. Um das Verhältnifs O:H nämlich bis auf eine Einheit der zweiten Decimale (d. i. der vierten Ziffer) festzustellen, darf der mögliche Fehler ein halbes Tausendstel des zu bestimmenden Werthes nicht überschreiten. Bei der von Thomsen gewählten indirecten Methode liegt die Unsicherheit, das ermittelte Verhältnifs *r* als fehlerfrei angenommen, in den bei der Ausrechnung benutzten Zahlenwerthen der Atomgewichte von Chlor und Stickstoff, deren möglichen Einflufs Thomsen zuvor selbst erörtert, aber doch zu unterschätzen

[1] Ber. 27, 2770—2773. — [2] Vorstehendes Referat.

scheint. Thomsen berechnet das Atomgewicht des Wasserstoffs aus der Gleichung:

$$H = \frac{3\,Cl - N}{3 - r}.$$

Die Zahlenwerthe der Atomgewichte Cl und N sind aber schon in der zweiten Decimale (vierten Ziffer) unsicher, folglich ist auch im Zähler des Bruches die zweite Decimale, d. h. die dritte Ziffer, unsicher und macht bei der Kleinheit der Differenz ein Fehler von einer Einheit in dieser Ziffer schon $^1/_2$ Proc. aus. Wie Verfasser zeigen, giebt ein Unterschied von einer halben Einheit der zweiten Decimale im Atomgewichte des Chlors und Stickstoffs Werthe, die um 0,6 Proc. verschieden sind. Die Schwierigkeiten einer sicheren experimentellen Entscheidung liegen darin, dafs zur Erzielung einer die vierte Ziffer einschliefsenden Genauigkeit 110 bis 120 Liter Wasserstoff gewogen werden müssen. *Op.*

L. de Saint-Martin. Vorkommen von Wasserstoff und Methan in dem rückständigen Stickstoff des Blutes[1]. — Der Verfasser hat die Versuche von Tacke, welcher in der Ausathmung der Pflanzenfresser Wasserstoff und Methan gefunden hat, wiederholt und bestätigt gefunden. Weitergehend hat er, indem er Rinderblut dem Vacuum einer Quecksilberluftpumpe aussetzte, diese beiden Gase, als im Blute gelöst, nachgewiesen, nachdem aus dem Gasgemische Kohlensäure durch Kalihydrat und Sauerstoff durch Natriumhydrosulfit beseitigt waren. Auf ein Liter Ochsenblut hat er Wasserstoff 0,41 cm^2 und 0,64 cm^2, und Methan 0,69 cm^2 und 0,68 cm^2 in zwei Parallelversuchen gefunden. *v. Lb.*

Launcelot Andrews. Ueber die Existenz eines besonderen „Status nascens“[2]. — Bei vielen Reactionen wird angenommen, dafs Elemente, die aus ihren Verbindungen in Freiheit gesetzt werden, im Augenblicke des Entstehens andere, meist energische Wirkungen auszuüben vermögen. Dies Verhalten wird gemeinhin als status nascendi bezeichnet. Dieser status nascendi gilt besonders bei Reductionsvorgängen als eine beliebte Erklärung, indem angenommen wird, dafs zu Beginn der Reaction Wasserstoff in leicht oxydirbarer Form entsteht und so energisch reducirend wirkt. Nach dieser Anschauung zerlegt sich der Procefs der Reduction von $FeCl_3$ in salzsaurer Lösung durch Zink in die Phasen:

$$Zn + 2\,HCl = ZnCl_2 + 2\,H$$
$$2\,H + 2\,FeCl_3 = 2\,FeCl_2 + 2\,HCl.$$

---

[1]) Compt. rend. **119**, 83—85. — [2]) Chem. News **70**, 152—153.

Ebenso wurde früher die Abscheidung von Cu an der negativen Elektrode im Sinne der Gleichungen erklärt:

$$Cu + H_2SO_4 = CuSO_4 + H_2$$
$$H_2 + CuSO_4 = Cu + H_2SO_4.$$

Die Bildung des SO_2 bei Einwirkung von Kupfer auf conc. H_2SO_4 erscheint dann als eine secundäre Wirkung des nascirenden Wasserstoffs auf die Schwefelsäure. Durch die Anschauungen von Arrhenius und Ostwald wird aber gezeigt, dafs die elektrolytische Cu-Fällung ein primärer Procefs gemäfs der Gleichung $CuSO_4 \rightarrow \overset{++}{Cu} + \overset{--}{SO_4}$ ist. Die Einwirkung von Kupfer auf conc. H_2SO_4 ist keine Folge von nascirendem Wasserstoff, sondern beruht auf der Bildung von CuO nach der Gleichung $Cu + H_2SO_4 = CuO + H_2SO_3$. Die Bildung von CuO konnte durch besondere Versuche festgestellt werden. Dagegen fiel ein Versuch, Wasserstoff unter den Reactionsgasen nachzuweisen, negativ aus, während bei Einwirkung von Zink unter denselben Bedingungen Wasserstoff nachgewiesen werden konnte. Die Bildung von SO_2 durch Einwirkung von Kohlenstoff auf H_2SO_4 kann noch weniger durch die Reduction mit nascirendem Wasserstoff erklärt werden, hier oxydirt sich der Kohlenstoff unmittelbar auf Kosten der Schwefelsäure. Auch die Einwirkung von Metallen auf Salpetersäure läfst sich nur ungenügend durch den status nascendi erklären, da nicht einzusehen ist, warum bei Bildung gleicher Mengen Wasserstoff die Reaction je nach Natur des Metalls einen anderen Verlauf nimmt. *Mr.*

Joshua A. Gregory. Der status nascendi [1]). — Gegenüber einer Bemerkung von L. Andrews betont Gregory, dafs der Begriff des status nascendi für die Erklärung vieler Vorgänge unentbehrlich und nur so zu definiren sei, dafs man die erhöhte Reactionsfähigkeit eines nascirenden Stoffes der noch nicht erfolgten Vereinigung der Atome zu Molekülen zuschreibe. Die Oxydationsfähigkeit des Ozons scheint dem Verfasser hiermit zusammenzuhängen. Auch gegen einige andere Betrachtungen Andrews' werden beiläufig Einwände erhoben. *Sf.*

J. Janssen. Bemerkungen zu einer Notiz von M. Dunér, betitelt: „Giebt es Sauerstoff in der Sonnenatmosphäre?" [2]). — Der Verfasser wendet sich gegen die Schlüsse, welche Dunér in Upsala aus seinen Spectraluntersuchungen in Bezug auf die Anwesenheit von Sauerstoff in der Sonnenatmosphäre gezogen hat, da seiner Ansicht nach die Methode der Verschiebung der Linien

[1]) Chem. News **70**, 188—189. — [2]) Compt. rend. **118**, 54—56.

nur sichere Resultate giebt, wenn es gilt, zu entscheiden, ob eine Absorptionslinie von der Sonnenatmosphäre oder Erdatmosphäre herrührt, während, wenn es sich darum handelt, beide Einflüsse neben einander zu constatiren, die Methode versagt. *v. Lb.*

Arthur Schuster. Giebt es Sauerstoff in der Sonnenatmosphäre?[1]). — Der Verfasser entwickelt an einigen Citaten über Spectralmessungen, dafs die Frage darüber, ob in der Sonnenatmosphäre Sauerstoff existirt oder nicht, zur Zeit noch nicht spruchreif sei. *v. Lb.*

Th. W. Engelmann. Die Erscheinungsweise der Sauerstoffausscheidung chromophyllhaltiger Zellen im Licht bei Anwendung der Bacterienmethode[2]). — Bildliche Darstellung der Sauerstoffausscheidung mikroskopisch beobachteter Algenzellen und ihrer Wirkung auf bewegliche, aërophile Bacterien, welche erkennen lassen, wie ausschliefslich lebendes Chlorophyll unter Einwirkung chemisch wirksamen Lichtes die Bewegung der Bacterien anregt. Die Einzelheiten sind in den schönen Abbildungen des Originals zu ersehen. Ein Literaturverzeichnifs von 61 Nummern weist die zugehörigen Einzeluntersuchungen des Verfassers nach. *Kw.*

J. Reinke. Die Abhängigkeit des Ergrünens von der Wellenlänge des Lichtes[3]). — Pringsheim hat die Beziehungen zwischen der kohlensäurezerlegenden und der oxydirenden Wirkung des Lichtes in Pflanzenzellen studirt. Verfasser wollte diese Arbeiten durch Berücksichtigung auch der dritten thermochemischen Lichtwirkung, der Chlorophyllbildung, ergänzen. Er liefs ein Sonnen-Gitterspectrum auf eine eng gesäete Reihe von etiolirten Kressekeimlingen vier bis fünf Tage nach der Aussaat einwirken und stellte ein Maximum des Ergrünens zwischen den Spectrallinien *B* und *D*, in der Regel unmittelbar bei *C*, fest. Es war darauf Bedacht genommen, dafs das Sonnenlicht keinerlei Glasschicht durchdringen mufste und lediglich durch versilberte Spiegel seine Richtung empfing. Die ultrarothen und ultravioletten Theile des Spectrums vermochten bei den angewandten, nicht bedeutenden Lichtstärken keinerlei Ergrünen hervorzurufen. Die Curve der Wirksamkeit der Strahlen verschiedener Wellenlänge auf das Ergrünen fällt nicht mit der Curve der Lichtabsorption des Etiolins zusammen. Da Verfasser das Etiolin als Muttersubstanz des Chlorophylls auffafst, so kann er eine direct chlorophyllbildende Wirkung des Lichtes nicht annehmen. Letztere müfste dem Ab-

[1]) Compt. rend. 118, 137—138. — [2]) Pflüger's Arch. Physiol. 57, 375—386, mit 1 Taf. — [3]) Berl. Akad. Ber. 1893, S. 527—540.

sorptionsvermögen des Etiolins parallel verlaufen. Verfasser nimmt daher an, dafs in den Zellen der Angiospermen eine Substanz durch das Licht zerstört wird, welche die Umbildung des Etiolins zu Chlorophyll im Dunkeln verhindert. Diese Substanz wäre in den Gymnospermen und Kryptogamen nicht vorhanden, daher vermögen diese älteren Vertreter des Pflanzenreiches auch im Dunkeln Chlorophyll zu bilden. Verfasser vermuthet, dafs diese vorausgesetzte Substanz ein etwas gesteigertes Absorptionsvermögen für die Strahlen zwischen *B* und *D* besitzt, welches durch die relativ grofse Wärmewirkung der Strahlen dieser Spectralgegend unterstützt würde. Klare Beziehungen zwischen der Chlorophyllbildung und der Kohlensäurezersetzung lassen sich vor der Hand nicht aufstellen. *Kw.*

F. Fanta. Darstellung einer Manganatmasse zur Sauerstoffgewinnung aus atmosphärischer Luft [1]). — Um zu verhüten, dafs die Manganatmasse bei dem bekannten Verfahren der Sauerstoffgewinnung durch Einwirkung des Wasserdampfes schmelze, setzt man der Masse überschüssiges Aetzkali zu, das sich des dem überhitzten Wasserdampfe beigemengten Wassers bemächtigt. Die Manganatmasse wird hergestellt, indem man das käufliche Natriummanganat mit Wasser, dem vorher 5 bis 8 Proc. kaustische Soda zugesetzt war, zu einem dicken Brei umrührt. Letzteren bringt man hierauf in eine mit Siebboden versehene Retorte, die erwärmt und evacuirt wird. Nach Abstellung der Vacuumpumpe wird die Retorte stärker erhitzt und Luft unter den Siebboden gelassen. Die Masse bekommt hierdurch die erforderliche Porosität. *Op.*

Herbert Mac Leod. Entwickelung von Chlor bei der Erhitzung eines Gemisches von Kaliumchlorat und Mangansuperoxyd [2]). — Da gegen die vom Verfasser aufgestellte Ansicht [3]) über die katalytische Wirkung des Braunsteins bei der Sauerstoffdarstellung aus Kaliumchlorat Brunck [4]) eingewendet hatte, dafs das dem Sauerstoff beigemengte Gas Ozon und nicht Chlor sei, hat der Verfasser es zur Befreiung von mit übergerissenem Chlorkalium durch U-Röhren mit Glasperlen gefüllt geleitet, und in ammoniakalischer Silbernitratlösung dennoch Chlor auffangen können, dessen Quantität so ziemlich der Alkalität des Retortenrückstandes entsprach. Die Anwesenheit des Ozons hat er durch das Ausbleiben der Jodkaliumstärkereaction bewiesen, obwohl doch Chlor diese auch geben sollte. *v. Lb.*

---

[1]) D. R.-P. Nr. 74087. — [2]) Chem. Soc. J. 65, 202—205. — [3]) JB. f. 1889, S. 358. — [4]) JB. f. 1893, S. 288.

Max Eisig. Das Linienspectrum des Sauerstoffs[1]). — Der Verfasser hat das Linienspectrum vom Sauerstoff, den er durch Elektrolyse von mit Phosphorsäure angesäuertem, chemisch ganz reinem Wasser dargestellt hatte, mit einem Rowland'schen Concavgitter auf farbenempfindliche Platten mit dem Eisenspectrum zusammen photographirt und mit einer Theilmaschine, welche statt des Reifserwerkes ein Mikroskop trug, auf der Platte ausgewerthet. Um die ultravioletten Strahlen mit zu photographiren, hat er die Geifsler'sche Röhre in der Form nach van Monckhoven mit einem auf dem dem Apparate zugekehrten Ende aufgekitteten Fenster aus Quarz verwendet. *v. Lb.*

B. Hasselberg. Ueber das Linienspectrum des Sauerstoffs[2]). — Der Verfasser ist der Ansicht, dafs die Arbeit von Eisig keinen Fortschritt gegen die von Trowbridge und Hutchins darstellt. Ferner zeigt er an dem Vergleich der Resultate von Eisig mit denen von Neovius, welche dieser in dem Stockholmer Laboratorium mit viel einfacheren Mitteln erreicht hat, dafs die Anwendung von Gittern bei lichtarmen Spectren, wie den Gasspectren, keinen Zweck hat. *v. Lb.*

J. Janssen. Sauerstoffspectrum bei höherer Temperatur; Erhitzen von Gasen auf elektrischem Wege[3]). — Der Verfasser hat, um ein Vergleichsmaterial für die heifsen Theile der Sonnenatmosphäre zu haben, Sauerstoff in einem Stahlrohre von 2,20 m Länge, 6 cm äufserem und 3 cm innerem Durchmesser, welches mit Glas beziehentlich Quarzplatten verschlossen war, bis zur Weifsgluth erhitzt, indem er den elektrischen Strom durch eine im Inneren der Röhre befindliche Platinspirale schickte. Der Sauerstoff war auch comprimirt, da die Spectraluntersuchungen der Sonnenatmosphäre eine gröfsere Dichte des dort vorhandenen Sauerstoffs erwarten lassen. *v. Lb.*

J. Janssen. Sauerstoffspectrum bei höherer Temperatur[4]). — Der Verfasser hat das Sauerstoffspectrum untersucht, welches er nach Passiren des Lichtes durch eine 10 m lange, mit Kupfer gefütterte und mit Sauerstoff gefüllte Stahlröhre, die durch 100 Flammen geheizt wurde, erhielt. Dasselbe war im Roth viel leuchtender und klarer als sonst. Mit dem in voriger Abhandlung beschriebenen elektrisch heizbaren Apparate erhielt er ein von dem gewöhnlichen Sauerstoffspectrum nicht abweichendes Spectrum. Da hier nur Temperaturen bis zu 900° erreicht wurden, will der

[1]) Ann. Phys. **51**, 747—760. — [2]) Daselbst 52, 758—761. — [3]) Compt. rend. **118**, 757—760. — [4]) Daselbst, S. 1007—1009.

Verfasser durch geeignete Abänderung der Spirale höhere Temperaturen zu erreichen suchen. *v. Lb.*

H. N. Warren. Eine verbesserte Form von Ozonapparaten[1]. — Der Apparat besteht aus einer Anzahl 3 Fuſs langer Glasröhren von $1^1/_2$ Zoll Durchmesser, welche durch engere Röhren mit Korken vereinigt sind, so daſs man einen Gasstrom durchgehen lassen kann. Die Innenseite der Röhren ist schachbrettartig mit Stanniol belegt und die Quadrate der einen Röhre sind immer durch Stanniolstreifen mit denen der nächsten verbunden. Die Auſsenseite ist mit den Polen eines Inductoriums — wie, ist nicht angegeben — verbunden. Läſst man, während das Inductorium arbeitet, trockene Luft oder Sauerstoff durchströmen, so soll das Ozonisirungsresultat ausgezeichnet sein, z. B. soll im zweiten Falle ein Achtel Volumenabnahme eintreten. *v. Lb.*

E. Wiedemann und G. C. Schmidt. Ueber Bildung von Ozon[2]. — Die Verfasser haben sich durch Anwendung eines Lecher'schen Drahtsystems davon überzeugt, daſs Ozon sich bei regelmäſsigen Schwingungen leichter bildet, als bei unregelmäſsigen. *v. Lb.*

Em. Schöne. Ueber das atmosphärische Ozon[3]. — Die Notiz enthält nur eine Druckfehlerberichtigung eines Referates. *v. Lb.*

Mailfort. Löslichkeit von Ozon[4]. — Von der Löslichkeit des Ozons in Wasser hat sich der Verfasser beim Auffangen dieses Gases über Wasser überzeugt. Er weist nach, daſs solches nach Ozon riechendes Wasser alle Reactionen des Ozons zeigt, z. B. Silber und Quecksilber oxydirt, aus den entsprechenden Salzlösungen Mangan- und Kobaltsuperoxyd niederschlägt, mit Aether Wasserstoffsuperoxyd giebt, alles unter der Voraussetzung, daſs genügend Ozon gelöst ist. Aus den Löslichkeitsbestimmungen ergiebt sich, daſs Wasser aus dem Gasgemisch bei 760 mm Druck und 0° zwei Drittel, bei 12° die Hälfte des Volumens Ozon löst. Die Löslichkeit ist daher ungefähr 15 mal so groſs als die des Sauerstoffs. Daher, meint der Verfasser, sei solches Wasser wohl zur Desinfection brauchbar. *v. Lb.*

J. Peyrou. Zur Kenntniſs des atmosphärischen Ozons[5]. — Die widersprechenden Resultate der zahlreichen Versuche verschiedener Forscher über den Einfluſs der Vegetation auf die Ozonbildung in der Luft haben den Verfasser veranlaſst, vom

---

[1]) Chem. News 70, 41. — [2]) Ann. Phys. 53, 924—927. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. 7, 49. — [4]) Compt. rend. 119, 951—953. — [5]) Daselbst S. 1206—1208.

Juli bis zum October 700 Versuche mit Jodkaliumstärkepapier anzustellen, woraus er schliefst, dafs die Vegetation die Bläuung von Jodstärkepapier fördert, während er dahingestellt sein läfst, ob dies eine Wirkung ausschliefslich des Ozons ist. *v. Lb.*

F. Kohlrausch u. Ad. Heydweiller. Ueber reines Wasser[1]). — Die Verfasser haben die Leitfähigkeit von Wasser, welches im Vacuum direct in das Bestimmungsgefäfs destillirt wurde, bestimmt. Das Gefäfs hatte vorher lange mit Wasser gestanden, so dafs die Löslichkeit des Glases fast unmerklich geworden war. Die Schwefelsäure im Vacuumgefäfs war durch mehrtägiges Evacuiren von Gas befreit. Die Verbindungen des Apparates waren Kahlbaum'sche Quecksilberverschlüsse. Das Wasser ist neben sonstiger sorgfältiger Reinigung auch noch durch Ausfrieren gereinigt. Es wurde gefunden in diesem reinsten Wasser:

für t . . . . . =	0°	18°	25°	34°	50°
für $k \cdot 10^{10}$ . . . =	0,014	0,040	0,058	0,039	0,176

v. Lb.

A. Bartoli und E. Stracciati. Die Veränderungen in der specifischen Wärme des Wassers zwischen 0 und 22°[2]). — Die Verfasser haben 1. durch Eintauchen von auf 100° erwärmten Metallkugeln, 2. durch Zufügen von Wasser von 0° oder 100° zum Calorimeterwasser, und 3. durch Zubringen von Wasser von Zimmertemperatur in wärmeres oder kälteres Calorimeterwasser die specifische Wärme des Wassers zwischen 0 und + 32° bestimmt. Die Mittelwerthe zeigen für den Werth 1,006630 für 0° ein Minimum von 0,999439 bei 20°. *v. Lb.*

A. Bartoli und E. Stracciati. Specifische Wärme des Wassers unter constantem Volumen[3]). — Zwischen 0 und 35° ist die Abnahme der specifischen Wärme bei constantem Volumen im Gegensatze zu der bei constantem Druck bis 35° noch nicht zu einem Minimum gediehen. *v. Lb.*

Desmond Fitzgerald und William E. Fofs. Die Farbe des Wassers[4]). — Der wesentliche Inhalt der Arbeit ist die Beschreibung eines neuen Colorimeters, welcher bei den Wasserwerken von Boston verwendet wird, um den Grad der Färbung des Wassers durch Verunreinigungen zu bestimmen. *v. Lb.*

Karl Grofsmann und Joseph Lomas. Ueber hohle pyramidale Eiskrystalle[5]). — Es werden mehrere natürliche Vor-

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **14**, 317—330; Ann. Phys. **53**, 210—253. — [2]) Gazz. chim. ital. **24**, II, 145—152. — [3]) Daselbst, S. 152—155. — [4]) J. Frankl. Inst. **148**, 402—412. — [5]) Proc. Roy. Soc. **55**, 113.

kommnisse der Krystallisation von Wasser in hohlen hexagonalen Pyramiden angeführt. *v. Lb.*

A. C. Christomanos. Künstliches Eis[1]). — Der Verfasser hat Eis der Athener Wasserleitung rasch gefrieren lassen und dann noch auf —12° gekühlt. Dieses Eis bestand dann aus einer klaren Hülle und einem trüben Kern. Die klare Hülle enthielt ungemein wenig Salze und fast gar keine organische Substanz. Dies hatte sich alles in dem trüben Kerne angereichert. In hygienischer Beziehung ist daher die klare Schicht werthvoller, und sie sollte nach der Meinung des Verfassers ausschliefslich zu Speisezwecken benutzt werden. Ferner schlägt er vor, dafs man in geringer Menge vorhandene Bacterien durch mehrfaches Ausfrieren in dem trüben Kerne anreichern sollte. *v. Lb.*

A. Goldberg. Chemische Untersuchung von schleimigen Wässern, welche aus destillirtem Wasser entstanden sind[2]). — Der Verfasser hat ein destillirtes Wasser, welches beim Aufbewahren in verspundeten Fässern schleimig geworden war, trotzdem es noch wasserklar aussah, und welches durch Jahre langes Stehen unter Bildung von Buttersäure und Essigsäure und gleichzeitiger Trübung wieder dünnflüssiger wurde, untersucht, ohne für die Erscheinung eine befriedigende Erklärung zu finden. O. E. R. Zimmermann fand in diesem Wasser bei der bacteriologischen Untersuchung nur eine Bacillenart, Bacillus mucosus. *v. Lb.*

Konrad Natterer. Chemische Untersuchungen im östlichen Mittelmeer. IV. Reise S. M. Schiff „Pola" im Jahre 1893 [Schlufsbericht][3]). — Die Oberflächenbewegungen im Mittelmeere haben ihre Ursache in Tiefenbewegungen, welche, wie der Verfasser früher gezeigt hat, aus der Vertheilung der salpetrigen Säure, des Broms und Jods hervorgehen. Carpenter hat gezeigt, dafs nicht, wie Wollaston meint, eine Anreicherung von Salz in den Tiefen des Mittelmeeres stattfindet. Der Verfasser wendet sich gegen die Ansicht Carpenter's, dafs die Zusammensetzung des Wassers constant sei und erklärt sie durch falsche Schöpfmethoden bei der Untersuchung. Das Thierleben in den Tiefen soll im Gegentheil schon ein Beweis für solche Strömungen sein. Der Kohlensäuregehalt in den Tiefen ist kein besonders hoher. Der Sauerstoffgehalt ist in allen Tiefen der gleiche. Im Aegäischen Meere fehlt die salpetrige Säure, was auf die geringe Tiefe und

[1]) Ber. 27, 3431—3437. — [2]) Chem. Centr. 65, I, 390. — [3]) Monatsh. Chem. 15, 530—604.

die Bodengestalt des Grundes, welche eine Durchmischung verhindert, geschoben wird. Jedoch in der Enge zwischen Rhodos und Asien enthält das Oberflächenwasser so viel salpetrige Säure, wie sonst nur Tiefenwasser. Dies zeigt ein Emporsteigen von Tiefenwasser an dieser Stelle an. An einzelnen Stellen des Meeresbodens finden sich Schlammschichten oder auch Steinkrusten, welche Füllungen anorganischer Stoffe durch die Zersetzungsproducte organischer Stoffe, d. h. Ammoniak und Kohlensäure, darstellen. Wenn an einer Stelle eine Verarmung an den Fällungsmitteln eintritt, so lösen sich diese Krusten theilweise wieder auf, wie die Reste solcher Steinkrusten, welche der Verfasser gefunden hat, beweisen. Da die Zersetzung der organischen Substanz meist auf dem Meeresboden stattfindet, so sollte man freie Kohlensäure im Tiefenwasser erwarten. Das Nichtvorhandensein derselben wird von dem Verfasser durch die gleichzeitige Ammoniakentwickelung und die Bildung von Bicarbonaten des Calciums und Magnesiums erklärt. Dann entwickelt der Verfasser eine Hypothese, welche etwa besagt, dafs ein Theil des Wassers von dem Meeresboden aufgesaugt wird und vermöge der Capillarität in den Continenten wieder aufsteigt, wodurch eine Ablagerung der am Meeresboden gelösten Stoffe auf dem Festlande möglich sein soll. Diese Ansicht stützt er durch die Analysen zweier Quellwässer der Insel Cerigo. *v. Lb.*

A. Delebecque. Veränderlichkeit in der Zusammensetzung von Seewässern mit der Tiefe und der Jahreszeit[1]). — Von den Wassern sechs verschiedener Alpenseen hat der Verfasser Rückstandsbestimmungen ausgeführt, und zwar von Wasser aus verschiedener Tiefe und zu verschiedenen Jahreszeiten geschöpft, die ihn zu folgenden Schlüssen bestimmen: 1. Die Entkalkung durch die Organismen bewirkt, dafs im Sommer in den Seen der Voralpen und des Jura der Verdampfungsrückstand des Wassers geringer ist an der Oberfläche als in der Tiefe; 2. da sich das Oberflächenwasser mit dem der Tiefe nicht mischt, hat das Wasser des Ausflusses die Zusammensetzung von Oberflächenwasser; 3. im Herbst wird durch die Abkühlung der Oberfläche eine Durchmischung erzielt; 4. der Magnesiumgehalt ist stets in allen Tiefen derselbe. *v. Lb.*

P. L. Aslanoglou. Die Bedeutung der Nitrite in Trinkwässern[2]). — Die Abhandlung ist nur eine Zusammenstellung und bringt nichts Neues. *v. Lb.*

---

[1]) Compt. rend. **118**, 612—615. — [2]) Chem. News **70**, 236—238.

Melchior Kubli. Ueber Trinkwasser und seine Verunreinigungen[1]). — Die Abhandlung bringt ein Beispiel, wie in dem Casernement des 47. Ukrainischen Infanterieregiments das ursprünglich sehr gute Brunnenwasser durch unzweckmäfsige Anlage der Senkgruben völlig unbrauchbar wurde. Es wurde ferner ein Fall der Verunreinigung von Trinkwasser in tiefen Brunnen durch eine in der Nähe befindliche Zuckerfabrik klargelegt. Als Beispiel dafür, dafs obigen Verunreinigungen auch Toxine beigemengt sein können, wird eine Massenerkrankung von Soldaten an Cholerine, welche jedesmal in der Garnison in der Nähe der Zuckerfabrik nach starkem Regen auftrat, angeführt. Es werden ferner die Gründe aufgeführt, weshalb das Wasser des Dniepr ungeniefsbar ist. Das Dnieprwasser und das Seewasser beim Dorfe Bjelgorodka wird besprochen. Der Verfasser hält alles Oberflächenwasser für unbrauchbar als Trinkwasser. *v. Lb.*

R. Hefelmann. Ueber Aetzkalk enthaltendes Brunnenwasser[2]). — Ein Brunnen, der mit Cementsteinen ausgemauert war, lieferte Wasser, das zu verschiedenen Zeiten bis 707 mg freien Aetzkalk im Liter enthielt. Noch nach Monaten gaben 10 g dieser Steine an 1 Liter Wasser 56 mg CaO ab. Ein acht Tage alter Moniercement gab dagegen pro 10 g nur 20 mg CaO ab. Schlecht verbundene Cementsteine, welche dauernd oder doch lange Zeit freien Aetzkalk an Wasser abgeben, sind von der Verwendung zum Ausmauern von Brunnenschächten auszuschliefsen, da ätzkalkhaltiges Wasser für alle praktischen Zwecke unbrauchbar ist. *Op.*

H. Beckurts. Ueber die Veränderungen, welche das Wasser der Oker und Aller durch die Abwässer der Chlorkaliumfabrik der Gewerkschaft Thiederhall erleidet[3]). — Aus einer grofsen Reihe von Analysen ergiebt sich, dafs im Okerwasser dadurch, dafs die Gewerkschaft Thiederhall die Endlaugen ihrer Kalifabrik in die Oker leitet, eine Zunahme der Mineralsubstanzen, namentlich des Gehaltes an Chloriden, Magnesiumsalzen und demgemäfs auch an Härte statthat. Diese Zunahme ist jedoch bereits nach 6 km Entfernung von der Einlaufstelle schon wesentlich geringer, als sie rechnungsmäfsig sein müfste, und nach etwa 20 km hat eine derartige Abnahme der Mineralsubstanz stattgefunden, dafs die normale Zusammensetzung nahezu wieder erreicht war. Hiermit in Uebereinstimmung konnte eine Veränderung des Allerwassers überhaupt nicht nachgewiesen werden. Die der Oker zugeführte

---

[1]) Russ. Zeitschr. Pharm. 33, 545—548, 561—564, 577—580, 593—59[illegible] — [2]) Pharm. Centr.-H. 35, 313—314. — [3]) Arch. Pharm. 232, 387—408.

Salze der Endlaugen werden durch die in denselben gelösten und suspendirten Substanzen unter Bildung unlöslicher Verbindungen niedergeschlagen. *Op.*

W. C. Young. Die natürliche Verminderung der gelösten organischen Substanz im Flufswasser [1]). — Die Thatsache, dafs Flüsse, welche durch Abwässer stark mit organischer Substanz und Schwefeleisen verunreinigt sind, zuerst nach Schwefelwasserstoff riechen, diesen Geruch aber bald verlieren, veranlafst den Verfasser, anzunehmen, dafs der Schwefelwasserstoff im fliefsenden Wasser sich oxydirt, und zu untersuchen, ob der Zutritt der Luft gleichfalls eine Oxydation der organischen Materie bewirkt. Er findet, dafs der Einflufs der Luft ohne Wirkung ist, dafs aber die Bildung von Algen die Menge der im Wasser gelösten Substanz stark vermindert. *v. Lb.*

Th. Bokorny. Chemisch-physiologische Beiträge zur Frage der Selbstreinigung der Flüsse [2]). — Der Verfasser hat zur Untersuchung, inwieweit die grünen Pflanzen an der Beseitigung gelöster organischer Substanzen aus den Flufswässern betheiligt sind, die Ernährung von Algen studirt, welche zuvor stärkefrei gemacht waren, und zwar durch Stoffe, welche bei der Fäulnifs auftreten. Dabei wurde die Verminderung der organischen Substanz in Lösung, die Stärkebildung in den Algen und die Zunahme der Trockensubstanz als Erkennungsmerkmale benutzt. Kohlensäure wurde ausgeschlossen und die vermittelnde Wirkung der Bacterien wurde durch niedere Temperatur, 5 bis 8°, verhindert. Im Gegensatz zu Paraaldehyd geben ein positives Resultat: Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Baldriansäure, Milchsäure, Bernsteinsäure, Asparaginsäure. Die Alkohole dagegen nährten nicht. Freie Weinsäure [3]) tödtete die Algen ab, dagegen nährte Calciumbitartrat. Ebenso verliefen die Versuche mit malonsaurem Kalk, Aepfelsäure und äpfelsaurem Kalk. Auch Zucker, Harnstoff, Glycocoll, Leucin, Kreatin, Hydantoin, Urethan u. s. w. nähren durch ihren Kohlenstoff unter Stärkebildung in den Algen, Trimethylamin jedoch nicht. Tyrosin wird aufgenommen. Phenylessigsäure, Hydrozimmtsäure, Indol, Skatol tödten die Algen. Pepton ist ein sehr guter Nährstoff. Carbolsäure, Chinasäure, Methyloxychinizin, Anilin, Pyridin und Antipyrin sind Gifte für die Algen. Für diese Ernährungsversuche erwies sich die Anwesenheit von Kalium und Belichtung als unerläfslich. Bei Diatomeen [4]) erwiesen

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. **13**, 318—322. — [2]) Chemikerzeit. **18**, 21—22. — [3]) Daselbst **18**, I, 34—36. — [4]) Daselbst, S. 53.

sich Glycocoll, Milchsäure, Buttersäure, Asparaginsäure, Citronensäure, Bernsteinsäure, Essigsäure und Harnstoff als Nahrungsmittel. Ferner werden die Versuche verschiedener Autoren über die Stoffe, welche den Phanerogamen als Nahrung dienen können, angeführt. Zum Schlufs werden noch einige Versuche verschiedener Autoren[1]) mit höheren Pflanzen angeführt. Alles dies führt den Verfasser schliefslich zu der Ansicht, dafs es kein besseres Reinigungsmittel für die Flüsse giebt als Wasserpflanzen. *v. Lb.*

Duclaux. Die Selbstreinigung der Flüsse. Eine kritische Uebersicht[2]). — Nach dem Verfasser kommen für die Selbstreinigung der Flüsse in Betracht Sedimentirung, Verdünnung und Oxydation und besonders die Thätigkeit der Mikroorganismen. Der Verfasser bezeichnet als gereinigtes Flufswasser ein solches, welches durch die Thätigkeit der Mikroorganismen so arm an löslicher organischer Substanz geworden ist, dafs nur noch Diatomeen und Algen darin fortkommen. *v. Lb.*

Duclaux. Ueber die Selbstreinigung der Flüsse. Kritische Revue[3]). — Der Verfasser tadelt P. Frankland und Marshall Ward[4]), dafs sie ihre an der Themse gewonnenen Resultate ohne Weiteres verallgemeinern wollen, und bespricht dann die Arbeiten von Buchner[5]) und Richardson[6]). *v. Lb.*

Th. Köhn. Ueber die Untersuchungsmethoden zur Feststellung der Selbstreinigung der Flüsse[7]). — Der Verfasser hält auf Grund seiner Erfahrungen bei der Untersuchung des Spreewassers in Charlottenburg für Untersuchung über die Selbstreinigung der Flüsse für nothwendig anzugeben: 1. Datum, Witterungsangabe des Tages und der vorhergehenden Tage, Wassertemperatur, Lufttemperatur, Stromgeschwindigkeit, Wassermenge pro Querschnitt, Strombreite und Tiefe; 2. bezüglich der Untersuchung: Trockenrückstand, organische Substanz, Chlor, Salpetersäure, Ammoniak und Keime, einheitliche Darstellung, kein Wechsel des Untersuchenden; 3. es sollen mehrere Proben in gleicher Schichtenhöhe in einem Profil entnommen werden; 4. alle besonderen Nebenumstände müssen angeführt werden. *v. Lb.*

Moritz Traube. Einfaches Verfahren, Wasser in grofsen Mengen keimfrei zu machen[8]). — Der Verfasser will bacterienhaltiges Wasser durch Zusatz von Chlorkalk, 4,3 mg auf den Liter,

---

[1]) Chemikerzeit. 18, 70. — [2]) Ann. Inst. Pasteur 8, 117—127; Ref.: Chem. Centr. 65, I, 783—784. — [3]) Ann. Inst. Pasteur 8, 178—186; Chem. Centr. 65, I, 1007. — [4]) Proc. Roy. Soc. 33. — [5]) JB. f. 1892, S. 2286. — [6]) JB. f. 1893, S. 1994. — [7]) Hyg. Rundsch. 4, 25—28; Ref.: Chem. Centr. 65, I, 913. — [8]) Zeitschr. Hyg. 16, 149—150; Ref.: Chem. Centr. 65, I, 688.

und Unschädlichmachung des Ueberschusses durch Natriumsulfit, dessen Ueberschuſs wiederum durch den in Wasser vorhandenen Sauerstoff in Sulfat verwandelt werden soll, genieſsbar machen. *v. Lb.*

C. Piefke. Ueber die Betriebsführung von Sandfiltern auf Grundlage der zur Zeit gültigen sanitätspolizeilichen Vorschriften[1]). — Der Verfasser bespricht die Stralauer Filterwerke und hebt hervor, daſs neben der Verlangsamung der Filtrirgeschwindigkeit das Ablaufenlassen vor Beginn einer neuen Periode und das Bedecken der Sandschichten mit retentionsfähigen Schlammdecken oder Sedimenten, wie Lehm, von gröſster Wichtigkeit ist. *v. Lb.*

H. von der Linde und Ch. Heſs. Verfahren, Wasser mittelst Zinnoxyd zu reinigen[2]). — Sofern das Wasser mit leicht oxydirbaren Substanzen verunreinigt ist, läſst es sich von ihnen dadurch vollständig befreien, daſs man es durch Filtermaterialien filtrirt, die mit Zinnoxyd imprägnirt sind. *Op.*

R. Jones. Die Reinigung des Dampfkesselspeisewassers[3]). — Der Verfasser, welcher seine Versuche am Altonaer Elbwasser gemacht hat, will im Folgenden nur für diesen Specialfall Gültiges behaupten. Aetzkalk und Aetznatron sind nur bei ständiger Controle durch einen Chemiker brauchbar. Häufiges Abblasen ist wegen der Verminderung der Gefahr sehr zu empfehlen. Von dem jeweiligen Concentrationsgrade kann man sich durch die Chlorbestimmung ein Bild machen, da das Chlor erfahrungsgemäſs 30 bis 40 Proc. der gelösten Salze ausmacht. Das Verfahren, die Bicarbonate durch Kalk und Baryt zu entfernen, will der Verfasser für das Elbwasser so abgeändert wissen, daſs der Baryt durch Natronhydrat ersetzt werden soll. *v. Lb.*

H. Schreib. Abwässerreinigung[4]). — Der Verfasser hat sich künstliche Mischungen hergestellt, welche Abwässer von bestimmtem Gehalt an verunreinigenden organischen Substanzen darstellten. Diese hat er mit Kalk gereinigt und festgestellt, daſs die Behauptung, durch dieses Reinigungsverfahren werde der Gehalt an löslicher organischer Substanz erhöht, unrichtig ist. Die von anderer Seite erhaltenen gegentheiligen Resultate rühren von falscher Probenahme und unzweckmäſsiger Ausführung der Analyse her. Jedenfalls ist der Verfasser der Ansicht, daſs der Nutzen einer der Reinigung mit Kalk vorangehenden Filtration nicht den aufzuwendenden Kosten entspricht. *v. Lb.*

---

[1]) Zeitschr. Hyg. **16**, 151—188; Ref.: Chem. Centr. **65**, I, 782—783. — [2]) D. R.-P. Nr. 73078. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1894, S. 75—79. — [4]) Daselbst, S. 233—236.

W. Naylor. Vergleich der Resultate einiger moderner Systeme der Abwässerbehandlung [1]). — Der Verfasser hält zur Unschädlichmachung von Abwässern diejenigen Processe für ungeeignet, welche ohne Verminderung der organischen Substanz die Tödtung der Bacterien bezwecken, da eine Neuinfection dann einen günstigen Nährboden findet. Der Aminprocefs, welcher durch Einwirkung von Kalk auf Häringslake ein als Aminol bezeichnetes desinficirendes Amingemisch erzeugt, der Bacillitprocefs, bei dem Dämpfe von Phenol, Cresylsäure und Harzöl eingeleitet werden, der Hermiteprocefs, in welchem elektrolysirtes Seewasser beigemischt wird, sind solche Processe. Besser ist das Elektrolysiren mit hoher Spannung, da es die organische Substanz vermindert. Es ist aber zu kostspielig. Die Oxydation mit Fällungsmitteln, wie Ferrisalz, ist noch nicht sehr wirksam. Von den Filtrationsmethoden wurde nur die Polaritmethode geprüft und gut befunden, während es bei der Filtration mit poröser Kohle und mit Bell's Magneton der Umstände halber nicht ausgeführt werden konnte. Die starke Oxydation bei diesem Processe wird den äufserst feinen, Sauerstoff enthaltenden Poren zugeschrieben. Bei der Filtration durch natürliche Filtermaterialien kommt es auf die örtliche Beschaffenheit an. Berieseln von Koks oder Müllverbrennungsrückständen ist ganz zwecklos. Es folgt die Discussion über Naylor's Vortrag; sie läfst sich gekürzt nicht wiedergeben. *v. Lb.*

A. Bach. Ueber die Herkunft des Wasserstoffsuperoxyds der atmosphärischen Luft und der atmosphärischen Niederschläge [2]). — Der Verfasser beruft sich auf frühere Arbeiten von ihm selbst [3]) und von Schöne [4]), indem er die Behauptung aufstellt, dafs Wasser und Luft im Sonnenlicht Ueberkohlensäure und Formaldehyd bilde, die Ueberkohlensäure zerfalle dann wieder in Wasserstoffsuperoxyd und Kohlensäure, so dafs schliefslich Formaldehyd und Wasserstoffsuperoxyd gebildet wird. Namentlich aus dem Umstande, dafs eine mit Kohlensäure gesättigte Lösung von Diäthylanilin mit Uranacetat im Sonnenlicht Hexaäthyltriamidotriphenylcarbinol bildet, schliefst der Verfasser, dafs dabei Formaldehyd und ein Oxydationsmittel, also Wasserstoffsuperoxyd gebildet worden sei. Die Reaction tritt auch nicht im Dunkeln ein. Um Ueberkohlensäure darzustellen, wird durch Wasser mit Baryumsuperoxyd Kohlensäure geleitet, nach einer bis zwei Stunden wird

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 13, 340—345, 608—610. — [2]) Ber. 27, 340—344; Monit. scientif. 43, 241. — [3]) JB. f. 1893, S. 395. — [4]) Daselbst, S. 296.

mit Aether ausgeschüttelt, Sodalösung zu dem Aetherauszug gesetzt, worauf sich perlmutterglänzende, Sauerstoff entwickelnde Blättchen abscheiden. Bei allen Operationen wird gekühlt. Ob diese Blättchen nicht vielleicht ein Gemisch von Carbonat und Natriumsuperoxyd sind, soll noch geprüft werden. *v. Lb.*

Em. Schöne. Ueber den Nachweis des Wasserstoffsuperoxyds in der atmosphärischen Luft und den atmosphärischen Niederschlägen [1]). — Der Verfasser wendet sich gegen die Ansicht von L. Ilosvay de N. Ilosva, welcher das Vorkommen von Wasserstoffsuperoxyd und Ozon in der Luft leugnet und die Reactionen durch salpetrige Säure erklären will. Im Gegensatz zu diesem findet zunächst der Verfasser die Empfindlichkeitsgrenze der Griefs'schen Reaction auf salpetriger Säure zwischen $1/10^8$ und $1/10^9$, anstatt bei $1/10^{12}$. Der Verfasser bestreitet dann, dafs Thalliumpapier ein charakteristisches Reagens auf Ozon sei. Ebenso ist Jodkaliumstärke ohne Eisenvitriol nicht ohne Weiteres zum Nachweis von Ozon zu brauchen, sondern nur bei Abwesenheit von Ozon und salpetriger Säure. Der Einwand gegen die Reaction unter Zusatz von Eisenvitriol ist experimentell von Ilosva nicht begründet. Von der Guajakdiastasereaction hat nach dem Verfasser sein Gegner eine vollkommen ungenügende Kenntnifs. Die Reagentien, Titansäure in concentrirter Schwefelsäure gelöst oder Chromsäureäther, sind nicht empfindlich genug für die Versuche von Ilosva. Das Argument, dafs man keine natürlichen Bildungsprocesse für Ozon oder Wasserstoffsuperoxyd kenne, wird auch zurückgewiesen. Ilosva's Versuche mit der Luft von Budapest sind ganz unzureichend. Deshalb hält der Verfasser seine Behauptung, dafs Wasserstoffsuperoxyd in der Atmosphäre existirt, aufrecht. *v. Lb.*

L. Ilosvay de Nagy Ilosva. Das in der Luft und den atmosphärischen Niederschlägen vorkommende Wasserstoffsuperoxyd [2]). — Der Verfasser wendet sich gegen eine Kritik seiner Arbeiten durch Schöne, welche das Vorkommen von Wasserstoffsuperoxyd in der Luft für unbestreitbar hält. Der Verfasser hält es dagegen für möglich, dafs die Reactionen durch Stickoxyde herbeigeführt werden. *v. Lb.*

Em. Schöne. Zur Frage über das atmosphärische Wasserstoffsuperoxyd [3]). — Der Verfasser behauptet im Gegensatz zu de Nagy Ilosva, dafs N_2O_4 nicht die Reactionen des Wasserstoff-

---

[1]) Zeitschr. anal. Chem. **33**, 137—184. — [2]) Ber. **27**, 920—925. — [3]) Ber. **27**, 1233—1235; Monit. scientif. **44**, 753.

superoxyds hervorbringt, erklärt sich aber zu dem Zugeständnifs bereit, dafs neben dem Superoxyd des Wasserstoffs solche organischer Radicale in der Luft vorhanden sein können. *v. Lb.*

A. Bach. Ueber die Gegenwart des Wasserstoffsuperoxyds in den grünen Pflanzen [1]). — Der Verfasser hat früher angegeben, dafs sich in den grünen Pflanzentheilen im Sonnenlicht neben Formaldehyd eine oxydirende Substanz findet, die er für Wasserstoffsuperoxyd ansah. Er hat nun geprüft, ob der Nachweis des Wasserstoffsuperoxyds in den Pflanzen sich mit Sicherheit führen lasse. Das ist nicht der Fall. Das Wurster'sche Reagens (Tetramethyl-p-phenylendiamin) und Guajaktinctur in Gegenwart von Diastase sind zu empfindlich und werden unter Umständen auch durch atmosphärischen Sauerstoff gefärbt. Die Reaction mit Titansäure–Schwefelsäure giebt aufser dem Wasserstoffsuperoxyd auch das in den Pflanzenauszügen nie fehlende Tannin. Das Gleiche gilt vom Uranylacetat in Gegenwart von freier Essigsäure; es reagirt auch noch auf Albumin. Die Reactionen mit Jodkaliumstärke in Gegenwart von etwas Ferrosulfat und mit Chromsäure in Gegenwart von Aether bleiben aus. Da aber die organischen Stoffe der Blattauszüge auch bei Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd diese Reactionen hemmen, ist es ebenso wenig möglich, das Vorkommen von Wasserstoffsuperoxyd in den Pflanzen zu bestreiten wie es zu behaupten. *Bdl.*

A. Bach. Neues Reagens zum Nachweis von Wasserstoffsuperoxyd in grünen Pflanzen [2]). — Wenn man eine Lösung von 0,03 g Kaliumbichromat im Liter Wasser mit fünf Tropfen Anilin und verdünnter freier Säure, am besten Oxalsäure, versetzt, so tritt an sich Oxydation erst nach Stunden bemerkbar ein, während mit Wasserstoffsuperoxyd schon nach 10 bis 30 Minuten Violettfärbung eintritt. Die Empfindlichkeit soll bis zu 0,00072 g Wasserstoffsuperoxyd im Liter gehen. Die Anwesenheit von Tannin schadet der Empfindlichkeit. Andere oxydirende Mittel sind ohne Einflufs auf das Reagens. Zum Zwecke der Prüfung bringt man 5 ccm der Lösung mit 5 ccm der zu untersuchenden Lösung und einem Tropfen 5 proc. Oxalsäurelösung zusammen. Von 25 untersuchten Pflanzen zeigten 18 Wasserstoffsuperoxyd, bei 2 war es zweifelhaft und bei 5 war kein Wasserstoffsuperoxyd vorhanden. *v. Lb.*

H. Nördlinger. Zersetzung von Jodkaliumlösung [3]). — Werden

---

[1]) Compt. rend. **119**, 286—288; Monit. scientif. **44**, 572—576; JB. f. 1893, S. 395. — [2]) Compt. rend. **119**, 1218—1221. — [3]) Pharm. Centr.-H. 35, 730; Ref.: Chem. Centr. **66**, I, 258.

leinölfirnifsgetränkte oder gestrichene Flächen (z. B. Papier etc.) nach dem Trocknen mit wässeriger Jodkaliumlösung benetzt, so entstehen in Folge Jodabscheidung zuerst helle, dann immer dunkler werdende Flecke. Diese Reaction rührt von Wasserstoffsuperoxyd her, das sich bei der langsamen Oxydation des Firnisses bildet, und das nicht nur temporär, sondern noch nach Jahren in der angegebenen Weise aufzufinden ist. *Hz.*

Halogene.

Bohuslav Brauner. Fluoplumbate und freies Fluor [1]). — Verfasser ist es gelungen, ein Salz in reinem Zustande darzustellen, welches als das erste Glied der Reihe der Fluoplumbate, d. h. der Derivate einer Ortho-Fluorbleisäure, H_4PbF_8, anzusehen ist. Es ist dies das Trikalium-Monohydro-orthoplumbat: $3KF.HF.PbF_4$. Verfasser giebt zur Darstellung des reinen Salzes drei Methoden an: 1. Behandeln des frisch gefällten Oxydes $Pb_5O_7.3H_2O$ [2]) mit einem Gemisch von saurem Kaliumfluorid und wässeriger Flufssäure und Trennen des entstandenen Fluoplumbats von dem gleichzeitig gebildeten Bleidifluorid durch Auflösen in Flufssäure. 2. Langsames Eintragen eines im Silbertiegel geschmolzenen, mit Wasser durchgeweichten Gemisches von 1 Thl. PbO_2 und 3 Thln. KOH in einen grofsen Ueberschufs von reiner, starker Flufssäure. Das gegen Ende der Reaction sich abscheidende Bleidioxyd wird abfiltrirt und die Lösung durch freiwilliges Verdampfen in einem guten Luftstrome zur Krystallisation gebracht. 3. Lösen von 3 Mol. KF.HF in überschüssiger Flufssäure und Zufügen von 1 Mol. Bleitetraacetat. Die Krystallisation des Salzes geschieht wie bei 2. Die Analyse des Salzes, welche sehr ausführlich im Original behandelt ist, ergab obige Zusammensetzung. Es ist mit dem von Marignac dargestellten entsprechenden Salz des vierwerthigen Zinns $3KF.HF.SnF_4$ [3]) isomorph. Es ist beständig in trockener Luft, wird aber durch Wasser zersetzt nach der Gleichung: $3KF.HF.PbF_4 + nH_2O = PbO_3H_2 + 3KF.HF + 3HF + (n-3)H_2O$. Ein Ueberschufs von Wasser scheint zur Zersetzung nöthig zu sein. Beim Erhitzen des Salzes im Platinrohr wird, noch bevor das Platin glühend wird, Fluor entwickelt, welches durch Jodkaliumstärkepapier oder nach dem

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 7, 1—12; Chem. Soc. J. 65, 393—402. — [2]) Verfasser hat dieses Hydrat 1881 dargestellt und 1885 ausführlich beschrieben: Sitzungsber. königl. böhm. Ges. d. Wiss. 1885, S. 295—299. — [3]) Gmelin-Kraut's Handbuch.

Moissan'schen Verfahren nachgewiesen wurde, nach welchem Silicium in einer Fluoratmosphäre unter Zischen, oft unter explosionsartiger Verpuffung verbrennt. Behandelt man das Fluoplumbat mit kalter concentrirter Schwefelsäure, so entsteht nach Verfasser neben Flufssäure und saurem Kaliumsulfat Bleitetrafluorid, PbF_4. Verfasser kommt zum Schlufs auf die Dichtebestimmungen des Fluors von Moissan und glaubt aus diesen schliefsen zu können, dafs die freien Fluormoleküle F_2 theilweise in F_1 dissociirt sind, und dafs bei höherer Temperatur die Dissociation eine noch weiter gehende ist, da Fluor dann selbst Platin angreift. *Fg.*

R. Metzner. Verbindung von Fluorwasserstoff mit Wasser[1]. — Läfst man in wasserfreie Flufssäure langsam Wasser zufliefsen, so erhält man, wenn man zu einer Concentration von 52 Proc. gelangt, bei einer Temperatur von — 45° eine krystallinische Ausscheidung. Die Analyse der Krystalle ergab 52,3 Proc. Flufssäure und 47,7 Proc. Wasser. Es entspricht diese Zusammensetzung dem Hydrat $HF.H_2O$. Versuche, andere Hydrate durch Abkühlen verschieden concentrirter wässeriger Flufssäurelösungen zu erhalten, schlugen fehl und Verfasser kommt zu dem Resultat, dafs nur dieses eine Hydrat mit 1 Mol. Wasser existirt. *Fg.*

C. Poulenc. Untersuchung der wasserfreien krystallisirten Fluoride[2]. — In der ausführlichen Arbeit werden die Darstellungsmethoden und Eigenschaften von Metallfluoriden beschrieben. Von bisher unbekannten Salzen seien erwähnt: LiF, SrF_2, ZnF_2, CdF_2, NiF_2, CoF_2, FeF_2, Fe_2F_6, CrF_2, Cr_2F_6, Cu_2F_2, CuF_2, $NiF_2.2KF$, $CoF_2.2KF$, $ZnF_2.2KF$, $CdF_2.2KF$, $NiF_2.2NH_4F$, $CoF_2.2NH_4F$, $ZnF_2.2NH_4F$, $CdF_2.2NH_4F$, $FeF_2.4H_2O$, $Cr_2F_6.7H_2O$. *Hz.*

S. Gabriel. Zur Frage über den Fluorgehalt der Knochen und Zähne[3]. — Der Verfasser führt bezüglich eines Angriffes von Wrampelmeyer[4]) auf seine vorläufige Mittheilung[5]) seine alle Streitfragen erschöpfende ausführliche Arbeit in der Zeitschrift für physiologische Chemie[6]) an. *Hz.*

C. Binz. Zur pharmakologischen Kenntnifs der Halogene[7]. — Jodide werden durch Kohlensäure so gelockert, dafs schon

---

[1]) Compt. rend. **119**, 682—684. — [2]) Ann. chim. phys. [7] **2**, 5—77. — [3]) Zeitschr. anal. Chem. **33**, 53—54. — [4]) Daselbst **32**, 550. — [5]) JB. f. 1892, S. 2624. — [6]) JB. f. 1893, S. 355. — [7]) Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **34**, 185—207; Ref.: Chem. Centr. **65**, II, 924.

Luftsauerstoff Jod entbindet. In alkalischen Lösungen — besonders in einem Ueberschuſs von Alkali — kann Jod tagelang ungebunden bleiben. In einer Lösung von Natriumbicarbonat und Hühnereiweiſs wird Chlor nur allmählich gebunden. Natriumhypochlorit lähmt das Groſshirn und das Athmungscentrum; gleich den Chloraten greift es Blut und Nieren an. Die Lähmung der Nervencentren ist hiervon unabhängig. Hexachlorkohlenstoff und Tetrabromkohlenstoff sind chloroformartige Narcotica. *Hz.*

F. A. Gooch und D. Albert Kreider. Darstellung von Chlor für Laboratoriumszwecke[1]). — Die Entstehung von Chlor bei der Einwirkung von Salzsäure auf Kaliumchlorat ist zuerst von Pebal[2]) nachgewiesen worden. Schacherl hat später[3]) gefunden, daſs die gröſste Ausbeute an Chlor erzielt werden könne bei allmählichem Zufluſs einer Chloratlösung zu heiſser, starker Salzsäure. Bei Anwendung geringerer Concentrationen und tieferen Temperaturen ist das entstehende Gas durch mehr oder weniger groſse Mengen Chlordioxyd verunreinigt. Verfasser haben nun nochmals die günstigsten Versuchsbedingungen untersucht und construiren auf Grund ihrer Resultate einen einfachen, gut arbeitenden, leicht herstellbaren Entwickelungsapparat. In ein in der Mitte verjüngtes Reagensrohr, in dessen oberem Theile sich das Chlorat befindet, reicht bis auf den Boden durch einen durchbohrten Kork eine Trichterröhre zum Einbringen der Salzsäure. Das entwickelte Gas entweicht durch einen seitlichen Rohransatz mit Glashahn. Das ganze Reagensrohr steht in einem passenden Erlenmeyer, der mit heiſsem Wasser gefüllt ist. Da bei Anwendung von halbconcentrirter Säure und einer Temperatur von 80 bis 81° die Ausbeute an Chlor nur 81,6 bis 84 Proc. beträgt, leiten Verfasser zur Zersetzung des mitgebildeten Chlordioxyds das Gasgemisch durch heiſsgesättigte, concentrirte, salzsaure Manganchlorürlösung und erreichen so bei langsamem Gasstrome eine Ausbeute von 97 Proc. Chlor. Zur Gewinnung von absolut chlordioxydfreiem Chlor empfehlen Verfasser das Durchleiten des Gasgemisches durch ein mit Asbest gefülltes und mit einem Bunsenbrenner erhitztes Glasrohr, wodurch die Zersetzung des Chlordioxyds in Chlor und Sauerstoff leicht erreicht wird. Der Apparat, auf diese Weise gehandhabt, liefert aus 1 g Chlorat ca. $^1/_2$ Liter Chlor. *Fg.*

J. Wiernik. Ueber die Rolle des Chlorcalciums, die Bildung und die Beschaffenheit der „steifen Chargen" bei der Weldon'-

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 7, 17—21. — [2]) Ann. Chem. 177, 1. — [3]) Daselbst 182, 179.

schen Braunstein-Regenerirung[1]). — Man nimmt an, dafs der Oxydationsprocefs nur dann günstig verläuft, wenn in den Manganlaugen auf jedes Molekül $MnCl_2$ mindestens 2, besser aber 2,5 Mol. Chlorcalcium vorhanden sind. Die im Betriebe grofse Störungen verursachenden „steifen“ oder „dicken“ Chargen sollen leicht bei Mangel an Chlorcalcium entstehen. Verfasser hat sich nun damit befafst, festzustellen: 1. welche Rolle dem Chlorcalcium bezw. dessen Menge hinsichtlich des Endresultates der Oxydation zuzuschreiben ist, und 2. welchen Einflufs das Chlorcalcium bezw. dessen in den Manganlaugen vorhandene Menge auf die Beschaffenheit des Inhaltes des Oxydationsthurmes und auf den allgemeinen Verlauf des Oxydationsprocesses ausübt. Aus zahlreichen Versuchen, die Verfasser angestellt hat, ergiebt sich, dafs die Oxydirbarkeit des Manganhydroxyduls im Grofsen bei der Mannigfaltigkeit der anderen mitwirkenden Factoren nicht von der Menge des vorhandenen Chlorcalciums als solchem abhängig ist. Von den anderen Factoren ist vor allem die richtige Wahl der Kalkmenge, sowie die eingeblasene Luft von Wichtigkeit für die Oxydation. Es ergiebt sich weiter aus den Versuchen, dafs man für die Gegenwart von 2,5 bis 3 Mol. $CaCl_2$ in den Manganlaugen Sorge tragen mufs, sobald man sich die die Oxydation so sehr fördernde Wirkung eines Zusatzes von mehr als 1,5 Mol. Kalk zu Nutze machen will, ohne der Gefahr einer so lästigen Betriebsstörung, wie dies die „steifen Chargen“ sind, ausgesetzt zu sein. Das Chlorcalcium wirkt an sich nicht fördernd, sondern ermöglicht nur die Anwendung von mehr Kalk, wodurch eine bedeutend höhere Oxydationsstufe ohne übermäfsiges Blasen, sowie die Vortheile eines gut absetzenden Schlammes erzielt werden. Abgesehen von einer zu hohen Temperatur der Laugen ist eine Gefahr für die Bildung einer „steifen Charge“ erst dann vorhanden, wenn die Menge des Chlorcalciums weniger als 2,4 bis 2,5 Mol. beträgt. Bei Ueberschufs von Kalk und Mangel an Chlorcalcium beginnt die Bildung der steifen Charge erst dann, sobald das Gemenge im Oxydationsthurme einen gewissen Gehalt an MnO_2 erreicht hat, und zwar die Oxydationsstufe von ca. 30 bis 35 Proc. Steife Chargen entstehen nicht mehr, wenn die Oxydationsstufe von ca. 60 Proc. erreicht ist. Vielleicht entspricht die verkittende Substanz der „steifen Chargen“ einer Molekularzusammensetzung $2\,MnO$, $1\,MnO_2$, $2\,CaO$. *Tr.*

H. W. Wallis. Darstellung von Chlor aus Salzsäure in

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1894, S. 257—263.

wässeriger Lösung mittelst Salpetersäure und Schwefelsäure[1]). — Beim Mischen von Salzsäure in wässeriger Lösung mit Schwefel- und Salpetersäure entstehen Chlor und Nitrosylchlorid, die durch einen Absorptionsapparat mit Schwefelsäure geschickt werden, wodurch das Chlor nicht verändert, das Nitrosylchlorid aber in salpetrige Säure und Salzsäure zerlegt wird. Die letztere wird durch eine neue Menge Salpetersäure zersetzt. Das gewonnene Chlorgas wird durch verdünnte Salzsäure und Wasser gewaschen und schliefslich über ein Metallchlorid geleitet, um von Spuren salpetriger Säure befreit zu werden. *Hz.*

A. Rofs Scott. Darstellung von Chlor[2]). — Zur Herstellung von Chlor aus Salzsäure mittelst Salpeter- und Schwefelsäure läfst man die drei Säuren in ununterbrochenem Strome und in einer Richtung durch ein auf 105 bis 125° erhitztes Canalsystem fliefsen. Die Salpetersäure wird derart eingelassen, dafs sie auf der Oberfläche der Schwefelsäure entlang fliefst, ohne sich mit dieser in erheblichem Mafse zu mischen, sie kann auch in Dampfform zugelassen werden. Ebenso kann die Salzsäure in getrocknetem gasförmigem oder flüssigem Zustande zur Anwendung kommen; im letzteren Falle mufs die Menge Schwefelsäure entsprechend erhöht werden. In den Canälen, die von Säuren durchflossen werden, sind nicht ganz bis zum Boden reichende, derartig ausgebildete verticale Querwände angeordnet, dafs die Gase abwechselnd über bezw. unter diesen Wänden durch die Flüssigkeit hindurch ihren Weg nehmen müssen. Die aus den Canälen abfliefsende Säure kann eventuell zur Trocknung der zur Verwendung kommenden Salzsäure benutzt werden. *Op.*

A. Brand. Verbesserungen in der Darstellung von Chlor[3]). — Chlorwasserstoffgas, das durch Einwirkung von Schwefelsäure auf wässerige Salzsäure hergestellt wird, wird durch Leiten in Königswasser zersetzt. Das entweichende Chlorgas wird mit Schwefelsäure und Wasser gewaschen. *Hz.*

F. Bale. Die technische Gewinnung von Chlor beim Ammoniaksodaprocefs[4]). — Es wird zunächst Chlormagnesium gebildet, das durch Dampf zersetzt wird: $MgCl_2 + H_2O = MgO + 2HCl$. Das entweichende Gas wird durch concentrirte Schwefelsäure getrocknet und im Cowper-Ofen auf 550° erhitzt. Der Chlorwasserstoff wird durch Mangansuperoxyd in Chlor verwandelt. *Hz.*

---

[1]) Patentbl. **14**, 1040; Ref.: Chem. Centr. **65**, I, 64. — [2]) D. R.-P. Nr. 73962. — [3]) Engl. Pat. Nr. 11040; Chem. Soc. Ind. J. **13**, 635. — [4]) Chem. Soc. Ind. J. **13**, 200—203.

Deutsche Solvaywerke. Gewinnung von Ammoniak, Chlor und Salzsäure aus Chlorammonium[1]). — Im Hauptpatent[2]) ist ein Verfahren patentirt, darin bestehend, dafs man das Chlorammonium verflüchtigt, die so erhaltenen Dämpfe bei geeigneter Temperatur durch ein mit den Oxyden des Nickels, Kobalts, Eisens, Mangans, Aluminiums, Kupfers oder Magnesiums gefülltes Gefäfs leitet, wobei das Chlor gebunden wird, das Ammoniak aber entweicht. Nach dem Zusatzpatent wird das erhaltene Ammoniakgas behufs Reinigung von mitgerissenen Chlorammoniumdämpfen durch heifse Kalkmilch oder eine ungesättigte Chlorammoniumlösung gewaschen. Die Gase, welche zum Erhitzen der gechlorten Oxyde oder Salze gedient haben, werden mit einer heifsen Kalkmilch oder einer heifsen, nicht concentrirten, ammoniakhaltigen Chlorammoniumlauge gewaschen behufs Wiedergewinnung der im austretenden Gase enthaltenen Chlorammoniumdämpfe und Salzsäure. Weiter wird das Gas mit kaltem Wasser gewaschen und durch Watte oder einen anderen geeigneten Faserstoff filtrirt, um die letzten Chlorammoniumspuren zu entfernen. Das so gereinigte indifferente Gas soll immer wieder benutzt werden. Das nach dem Verfahren des Hauptpatentes gewonnene Chlorgas wird mit einer concentrirten Chlorcalciumlösung behufs Reinigung von Salzsäure und Wiederbenutzung des letzteren gewaschen. *Op.*

L. Mond. Verfahren zur Gewinnung von Ammoniak, Chlor und Chlorwasserstoff aus Ammoniumchlorid[3]). — Das Verfahren ist mit dem oben beschriebenen identisch. *Op.*

Georg Lasche. Der Lunge-Rohrmann'sche Plattenthurm in seiner Verwendung zur Salzsäurecondensation und die dabei erhaltenen Betriebsresultate[4]). — Der Lunge-Rohrmann'sche Plattenthurm[5]) liefert für Salzsäurecondensationen im Grofsbetriebe vorzügliche Resultate. *Hz.*

G. Lunge. Die Condensation von Salzsäure durch Lunge-Rohrmann'sche Plattenthürme[6]). — Im Anschlufs an die Arbeit von Lasche[7]) werden einige Einzelheiten des Plattenthurmverfahrens angegeben und die mit dieser Methode erhaltenen guten Resultate hervorgehoben. *Hz.*

Siemens und Halske und O. Keferstein sen. und jun. Bleichverfahren mittelst künstlicher Ozonnebel und schwacher Chlorbleichsalzlösungen[8]). — Der Bleicheffect des Ozons in Ver-

---

[1]) D. R.-P. Nr. 73716. — [2]) D. R.-P. Nr. 40685. — [3]) Engl. Pat. Nr. 19812; Chem. Soc. Ind. J. 12, 925. — [4]) Zeitschr. angew. Chem. 1894, S. 610—614. — [5]) D. R.-P. Nr. 35126, 40625, 50336. — [6]) Zeitschr. angew. Chem. 1894, S. 615—617. — [7]) Vorsteh. Referat. — [8]) D. R.-P. Nr. 77117.

bindung mit Chlorbleichsalzlösungen wird dadurch erhöht, dafs man die zu bleichenden Waaren vorher mit schwachen Lösungen von Ammoniak, Ammoniak-Terpentinölemulsionen, Terpentinöl, Ammoniakharzseifen oder ammoniakalischem Indigo tränkt oder Garne mit den Ozonnebeln behandelt, welche bei Berührung des Ozons mit den Dämpfen von Ammoniak, Ammoniak-Terpentinölemulsionen oder Terpentinöl entstehen. Es scheinen bei dieser combinirten Ozonbleiche gröfsere Mengen Salze, wie salpetrigsaures und salpetersaures Ammonium, sowie Oxydationsproducte von Terpentinöl zu entstehen, von welchen eine günstige Beeinflussung des Bleicheffectes vermuthet wird. *Op.*

C. Kellner. Elektrodensystem zur Zerlegung von Salzlösungen für Bleichflüssigkeiten [1]). — Dieses Elektrodensystem, „Bleichblock" genannt, besteht aus Platten von leitendem Material (Kupfer, Tombak, Phosphorbronze), welche auf einer Seite mit einer dünnen Platinfolie plattirt und auf der anderen Seite mit Quecksilber amalgamirt sind und durch Stangen aus Hartgummi und auf sie geschobene Glasröhren in gewisser Entfernung von einander gehalten werden, so dafs die Flüssigkeit frei zwischen den einzelnen Platten circuliren kann. Beim Bleichen von Papierstoff werden zwei derartige Bleichblöcke in die eine Seite eines Papierholländers gelegt und mit einer gewöhnlichen Lichtmaschine (zur elektrischen Beleuchtung dienenden Dynamomaschine) in Wirksamkeit gesetzt. Beim Bleichen von Geweben wird die Vorrichtung in eine mit Salzlösung gefüllte Kufe eingehängt und das Bleichgut über Walzen zwischen den einzelnen Platten hindurch geführt. *Op.*

A. A. Lambert. Desinfection durch Elektricität [2]). — Verfasser hat das von Hermite angegebene Verfahren vom chemischen, bacteriologischen und elektrischen Gesichtspunkte aus des Näheren untersucht. Das Verfahren beruht auf der Herstellung von Lösungen, ähnlich dem Eau de Javelle oder Calciumhypochlorit, durch Elektrolyse von Meerwasser oder ähnlich zusammengesetzten Lösungen, wobei ein Magnesiumhypochlorit erhalten wird, welches stärker desinficirende Wirkungen zeigen soll, als die anderen Hypochlorite. Verfasser stellte zunächst Magnesiumhypochlorit dar, indem er das Chlor auf das Hydrat einwirken liefs. Er erhielt so eine Lösung mit 40 g Magnesium pro Liter, die elf chlorometrische Grade zeigte. Dieser Gehalt ging jedoch sehr bald zurück, theils durch Verlust von Chlor, theils durch Uebergang des Hypochlorits in Chlorat. Das Präparat ist also

[1]) D. R.-P. Nr. 77128. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 11, 650—667.

äufserst unbeständig. Wenn ferner die hypochlorithaltige Lösung eine Leitung passiren müfste, so würde dieselbe in kürzester Zeit zerstört sein, es sei denn, dafs dieselbe aus Thonröhren zusammengesetzt wäre, und dann würde sie um so zerbrechlicher. Gegenwart von Seesalz verhindert die Zersetzung des Hypochlorits nicht; nach den Versuchen des Verfassers tritt bei Zusatz von Seesalz in Mengen von 2 bis 5 Proc. zum Magnesiumhypochlorit der Rückgang des Chlorgehaltes und damit das Unwirksamwerden der Substanz gerade so schnell ein, wie ohne Salzzusatz. Die Hypochlorite von Natrium und Calcium sind nicht so leicht zersetzlich, auch der Einflufs der Temperatur auf die Zersetzung ist bei diesen nicht so bedeutend wie bei Magnesiumhypochlorit. Bezüglich des Desinfectionswerthes der Flüssigkeiten von Hermite stützt sich Verfasser auf Untersuchungen von Kelly, Chef des Sanitätsdienstes von West-Sussex. Aus denselben geht hervor, dafs elektrolysirtes Meerwasser weder entfärbt noch zersetzt, höchstens den Geruch etwas abschwächt und die Verwesung verzögert. Reines Meerwasser hat bereits diese Wirkung auch. Auch ein grofser Ueberschufs der Hermiteflüssigkeit zeigt keine entfärbenden Wirkungen. Ein Vergleich von Magnesiumhypochlorit mit anderen Hypochloriten bezüglich der desinfectorischen Wirkung ergab, dafs ein Unterschied zwischen den einzelnen Reagentien diesbezüglich nicht existirt, und dafs die Wirkung direct proportional dem Gehalte an activem Chlor ist. Eine vorherige Behandlung der Abwässer nach dem Verfahren von Buisine erlaubt die Anwendung einer bedeutend geringeren Menge Hypochlorits zur Herbeiführung vollständiger Geruchlosigkeit. Aus allen diesen Untersuchungen schliefst Verfasser, dafs die Flüssigkeit von Hermite nicht einmal den Geruch der Fäcalmassen genügend beseitigt, die Wirkung der Hypochlorite einzig und allein direct dem Gehalt an wirksamem Chlor proportional ist und deswegen kein Hypochlorit vor dem anderen einen Vorzug hat. Was die bacteriologischen Untersuchungen betrifft, so berichtet Verfasser nicht über eigene Arbeiten. Nach den Versuchen von Alain Picton, Marinearzt erster Classe, der dieselben im Auftrage des Stadtrathes von Brest ausführte, ist das elektrolysirte Meerwasser ein ausgezeichnetes Desodorirungsmittel und Antisepticum, welches in kürzester Zeit auch die widerstandsfähigsten Mikroorganismen vernichtet. Ganz anders lautet der Bericht des kaiserlich deutschen Gesundheitsamtes, dessen Commission in Havre das Verfahren von Hermite an Ort und Stelle prüfte; nach diesem wird durch das elektrolysirte Meerwasser

keine genügend schnelle Sterilisation erreicht und demgemäfs keine genügende Garantie für eine schnelle und wirksame Desinfection geboten. Diesem Urtheile schliefst sich Klein in London, der ebenfalls sehr ausgedehnte Versuche gemacht hat, vollständig an. Ebenso Kelly, wie oben ausgeführt. Es müssen also wohl die Versuche von Picton unter Bedingungen ausgeführt sein, die sonst nicht vorhanden sind, sei es, dafs die Lösungen nicht denen von Hermite entsprachen, oder die behandelten Substanzen nicht besonders gefährlich waren. Nach Berechnung der Rentabilität des Verfahrens von Hermite kommt Verfasser zu dem Schlufs, dafs eine Stadt, die ihre Abwässer desodoriren und sterilisiren will, sich viel vortheilhafter eines gewöhnlichen Hypochlorits, z. B. des Eau de Javelle, bedient, das in grofsen Fabriken hergestellt wird, wodurch die Stadt selbst der Fabrikation überhoben ist, und das bei genügender Concentration sicher und schnell sterilisirt. *B.*

H. Arctowski. Mittheilungen über Löslichkeiten. II. Ueber die Löslichkeit des Jods in Schwefelkohlenstoff und über die Natur dieses Lösungsvorganges [1]). — Der Verfasser bespricht die verschiedenen Lösungstheorien. An experimentellem Material liegen Löslichkeitsbestimmungen von Jod in Schwefelkohlenstoff bei verschiedenen Temperaturen vor; die Resultate werden hauptsächlich im Sinne der Hydrattheorie verwerthet. *Hz.*

H. Arctowski. Ueber die Löslichkeit von Jod in Schwefelkohlenstoff und die Natur dieser Auflösung [2]). — Verfasser giebt zunächst eine Zusammenfassung der chemischen Lösungstheorien von Mendelejeff, Berthelot und Pickering und der physikalischen Lösungstheorien von Dossios und Nernst. Er kommt im Verlaufe seiner Untersuchung zu dem Resultat, dafs er weder der chemischen noch der physikalischen Theorie für sich allein zustimmen kann, sondern, dafs sowohl chemische wie physikalische Verhältnisse beim Vorgange der Lösung mitspielen. Er untersucht die Löslichkeit von Jod in Schwefelkohlenstoff in den Temperaturgrenzen von + 42 bis — 100°. Die gefundene Löslichkeitscurve stellt eine gerade Linie dar, die an verschiedenen Stellen auffallende Knicke aufweist, und dadurch im Ganzen die Aehnlichkeit mit einer Hyperbel zeigt. Abgesehen von den geraden Stücken zeigt der Charakter der Curve, dafs der Vorgang der Auflösung des Jods sich an Intensität bei Temperaturveränderung

---

[1]) Bull. Acad. Roy. Sc. [3] 27, 905—933. — [2]) Zeitschr anorg. Chem. 6, 392—410.

gerade so ändert, wie der rein physikalische Vorgang seiner Verdampfung. Da aber die Dampftension durch Steigerung der Temperatur regelmäfsig wächst, vermuthet Verfasser durch Betrachtung der gebrochenen Stellen der Curve noch einen Vorgang chemischer Art, in der Weise, dafs eine Vereinigung der Moleküle der Substanz mit denen des Lösungsmittels stattfindet. Auch der Umstand, dafs ein Körper sich gewissermafsen sein Lösungsmittel auswählt, läfst einen Vorgang chemischer Natur vermuthen. Verfasser stellt sich vor, dafs bei geringer Analogie des Lösungsmittels und der in Lösung gehenden Substanz zunächst die Moleküle, bevor sie in Auflösung gehen, sich an ein oder mehrere Moleküle des Lösungsmittels binden, hierdurch die Aehnlichkeit in der Zusammensetzung und Constitution bewerkstelligen, und dafs dann erst der rein physikalische Vorgang der Vertheilung oder Diffusion erfolgen kann, nachdem ihm dieser Vorgang wesentlich chemischer Natur vorangegangen ist. *Fg.*

Gerhard Krüfs und Edmund Thiele. Ueber den Lösungszustand des Jods und die wahrscheinliche Ursache der Farbenunterschiede seiner Lösungen[1]. — Als Ursache für die Farbenunterschiede von Jodlösungen bei Anwendung verschiedener Lösungsmittel stellen Verfasser folgende drei Möglichkeiten auf: 1. Bildung verschieden grofser Molekularcomplexe des gelösten Jods. 2. Bildung von Molekularverbindungen zwischen Lösungsmittel und gelöster Substanz. 3. Einflufs des Brechungs- und Dispersionsvermögens des Lösungsmittels auf die Verschiebung des Absorptionsstreifens der gelösten Substanz. Diese drei Möglichkeiten werden der Reihe nach geprüft. Die Untersuchungen von Paternò und Nasini[2], Loeb[3] und Gautier und Charpy[4] führten zu dem Resultat, dafs in den verschiedenen Jodlösungen Jod in den Molekulargröfsen J_2, J_3 und J_4 enthalten sei, während Beckmann[5], Hertz[6] und Nernst[7] als Molekulargröfse des Jods in verschieden gefärbten Lösungen immer nur J_2 fanden. Die von den Verfassern nach der Gefrierpunktserniedrigung und Siedepunktserhöhung ausgeführten Untersuchungen von Lösungen des Jods in Aethyläther, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Eisessig zeigen durchweg die Molekulargröfse J_2. Es scheint also die erste Möglichkeit ausgeschlossen zu sein. Auch die zweite Möglichkeit, die Bildung von Molekularverbindungen zwischen

---

[1] Zeitschr. anorg. Chem. 7, 52—81. — [2] Ber. 20, 2153. — [3] JB. f. 1888, S. 74, 127. — [4] JB. f. 1890, S. 449, 450. — [5] Daselbst, S. 187. — [6] Daselbst, S. 191. — [7] Daselbst, S. 214.

Lösungsmittel und gelöster Substanz, fällt bei Betrachtung der bei 1. gefundenen Resultate fort; denn, da die Bildung von Molekularverbindungen einen Theil des Lösungsmittels verbraucht, wird die Concentration geändert. In der Rechnung müfste diese dann kleiner angesetzt werden und die erhaltenen Werthe müssen also zu klein ausfallen, und zwar mit wachsender Concentration abnehmend. Für alle Jodlösungen ist aber der Molekularwerth J_2 gefunden worden, jedenfalls niemals kleiner. Zur Prüfung des dritten Punktes, ob nach der Kundt'schen Regel [1]) bei den Jodlösungen der Uebergang von Braun zu Violett mit einer regelmäfsigen Zunahme der brechenden Kraft des Lösungsmittels in Zusammenhang gebracht werden könne, haben Verfasser eine Reihe von Spectraluntersuchungen bei 34 verschiedenen Lösungsmitteln gemacht. Es zeigen sich in ihren Resultaten so viel Ausnahmen der Kundt'schen Regel, dafs auch eine Annahme der dritten Möglichkeit hinfällig wird. Nach diesen resultatlosen Versuchen kommen Verfasser wieder auf den ersten Punkt zurück. Geführt durch Untersuchungen von Anschütz [2]), Behrend [3]) und Hittorf [4]) stellen sie den Satz auf, dafs die Molekularverbindungen so auf die Gefrierpunktserniedrigung resp. Siedepunktserhöhung einwirken, als ob sie in der Lösung in ihre Componenten zerfallen wären, während doch andererseits Farbe und Löslichkeitsverhältnisse im Allgemeinen einen so weit gehenden Zerfall nicht wahrscheinlich machen. Verfasser konnte selbst an einigen Beispielen dies bestätigen. Da nun deswegen der aus Gefrier- oder Siedepunktsbeobachtungen berechnete Molekularwerth für Molekularverbindungen sich als arithmetisches Mittel beider Componenten ergiebt, so wird derselbe vom Gewicht der Molekularverbindung stark abweichen, wenn die Componenten verschieden grofs sind. Sind aber die Componenten gleich, wie in dem zu untersuchenden Falle, so wird sich als arithmetisches Mittel immer ein Molekularwerth ergeben, der dem einfachen Molekül entspricht, auch wenn der Molekularcomplex aus mehr als zwei gleichartigen Molekülen zusammengesetzt ist. Es würden also die zu 1. gemachten Gefrier- und Siedepunktsbestimmungen nicht beweisend sein für die nothwendig alleinige Anwesenheit des Molekularcomplexes J_2, so dafs doch die Farbenunterschiede der Jodlösungen in der Bildung gröfserer oder kleinerer Molekularcomplexe ihre Begründung finden könnten. *Fg.*

---

[1]) Pogg. Ann., Jubelband 1874, S. 616. — [2]) JB. f. 1889, S. 135. — [3]) JB. f. 1892, S. 213. — [4]) Pogg. Ann. 106, 547.

Alexander A. Jakovkin. Ueber die Dissociation von Kaliumtrijodid in wässeriger Lösung[1]). — In einer wässerigen Jodjodkaliumlösung ist ein Gleichgewichtszustand $KJ . mJ_2 \rightleftarrows KJ + mJ_2$ vorhanden. Nehmen wir an, dafs im Volumen v der Lösung 1 Mol. titrirten Jods sich befinde, wobei x den dissociirten und $1 - x$ den mit Jodkalium vereinigten Theil darstellt, und dafs a die Zahl der Kaliumjodidmoleküle auf ein Jodmolekül bedeute, so wird $a - 1 + x$ die vorhandene freie Jodkaliummenge ergeben. Für das Gleichgewichtssystem finden wir $(a - 1 + x)x^m = Kv(1 - x)$. Für m wird 1 gesetzt in der Vermuthung, dafs die Verbindung in der Lösung KJ_3 ist; x kann man bestimmen, wenn man die Lösung mit Schwefelkohlenstoff schüttelt: das Theilungsverhältnifs zwischen Schwefelkohlenstoff und Wasser beträgt für Jod 410 zu 1. Der Dissociationsgrad wird also durch Division der Concentrationsgröfse von Jod in Schwefelkohlenstoff durch die um 410 mal vergröfserte Concentrationsgröfse von Jod in Kaliumjodidlösung erhalten. Rechnet man die Constante der obigen Gleichung aus, so ergiebt sich eine genügende Uebereinstimmung. *Hz.*

Max Bodenstein. Ueber die Zersetzung des Jodwasserstoffgases in der Hitze[2]). — Die Arbeit stellt eine ausführliche Untersuchung über die Zersetzung des Jodwasserstoffs und über die Bildung desselben aus den Componenten durch Wärme dar. Bezüglich vieler Einzelheiten der eingehenden und überaus genauen Arbeit mufs auf das Orginal verwiesen werden. Als Hauptergebnifs lassen sich wohl folgende Punkte anführen: Eine untere Grenze für die zur Reaction nöthige Temperatur ist nicht vorhanden; die Reactionsgeschwindigkeit ist aber in hohem Grade von der Temperatnr abhängig. Die Gleichgewichtszustände für verschiedene Temperaturen sind folgende:

Temperaturgrad	Zersetzter HJ
518	0,2363
448	0,2143
394	0,1957
350	0,1763
340	0,1706
320	0,1601
310	0,1669
290	0,1637

Es schliefsen Versuche an über die zeitliche Verfolgung des Reactionsverlaufes der Zersetzung und Bildung des Jodwasserstoffs

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **13**, 539—542. — [2]) Daselbst, S. 56—127.

bei verschiedenen Temperaturen. Hierbei konnte aber nicht unterschieden werden, ob der Reactionsverlauf nach der Gleichung:

$$HJ \rightleftarrows H + J \quad \text{oder} \quad 2HJ \rightleftarrows H_2 + J_2$$

vor sich geht. Aehnliche Versuche bei wechselnden Drucken ergeben aber, dafs durch gesteigerten Druck die Constante der Zersetzungsgeschwindigkeit zunimmt, was nur bei Geltung der ersteren Gleichung möglich ist. Im Gleichgewichtszustande wächst die Zersetzung mit dem Druck, entgegen den Gesetzen der Thermodynamik; dieser Widerspruch konnte nicht eindeutig gelöst werden. *Hz.*

Karl Seubert und A. Dorrer. Ueber die Einwirkung von Eisenchlorid auf Jodkalium und Jodwasserstoff [1]). — Als wichtigste Ergebnisse der Arbeit beschreiben die Verfasser: Die Einwirkung von Eisenchlorid auf Jodkalium oder Jodwasserstoff hängt von der Zeitdauer, den Massen der reagirenden Stoffe, der Verdünnung und der Temperatur ab. Die Curven, welche die Ergebnisse hinsichtlich der Menge des freigewordenen Jods graphisch darstellen, steigen sämmtlich zuerst steil an und verlaufen dann nach ziemlich scharfer Biegung fast horizontal. Die Umkehrbarkeit des Processes sowie die Wahrscheinlichkeit der Bildung von $FeCl_2J$ wird erwiesen. Das Ergebnifs der Einwirkung wird durch zwei entgegengesetzte Reactionen begrenzt, deren jemaliger Verlauf von den Versuchsbedingungen abhängt:

$$\text{I.} \quad FeCl_3 + KJ = FeCl_2J + KCl$$
$$FeCl_2J = FeCl_2 + J.$$
$$\text{II.} \quad FeCl_2 + J = FeCl_2J$$
$$FeCl_2J + KCl = FeCl_3 + KJ.$$

Hz.

Karl Seubert und R. Rohrer. Ueber die Einwirkung von Ferrisulfat auf Jodkalium und Jodwasserstoff [2]). — Für die Einwirkung von Ferrichlorid auf Jodkalium und Jodwasserstoffsäure hatten Seubert und Dorrer [3]) die Abhängigkeit von der Zeit, der Masse der wirkenden Stoffe, von Verdünnung und Temperatur gezeigt. Da Ferrisulfatlösungen bei der jodometrischen Eisenbestimmung ebenfalls neben dem Chlorid häufig in Frage kommen, schien eine ähnliche Untersuchung auch hier wünschenswerth. Die normale Reaction sollte nach der Gleichung verlaufen:

$$Fe\left(\frac{SO_4}{2}\right)_3 + KJ = FeSO_4 + K\left(\frac{SO_4}{2}\right) + J.$$

Von den Reagentien kamen $^1/_{10}$-normale Lösungen zur Verwendung. Bei der Berechnung der Resultate wurde die theoretisch nach obiger Gleichung mögliche maximale Jodmenge (1 J) gleich

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 5, 339—353, 411—436. — [2]) Daselbst 7, 136—153. — [3]) S. vorstehendes Referat.

100 gesetzt, so dafs sich die Versuchszahlen als Procente dieses Maximalwerthes darstellen. In Bezug auf den zeitlichen Verlauf der Reaction liefs sich zunächst feststellen, dafs sie wesentlich langsamer als beim Eisenchlorid verläuft, und dafs die beim Endzustande ausgeschiedene Jodmenge geringer ist als beim Ferrichlorid. Bei Verwendung von 1 KJ auf 1 $Fe\left(\frac{SO_4}{2}\right)_3$ waren nach 18 Stunden ausgeschieden 36,4 Proc. der theoretischen Jodmenge (bei $FeCl_3$ 57,5). Bei Zusatz von 6 Mol. KJ wird der Unterschied zwischen dem Ferrisulfat (93,4) und dem Chlorid (95,3) kleiner und er liegt von 10 Mol. KJ an innerhalb der Fehlergrenzen. Selbst bei sehr grofsem Ueberschufs an Jodkalium (50 Mol.) ist die theoretische Jodmenge nicht erreicht, sie beträgt dann beim Ferrisulfat 97,9 Proc., beim Chlorid 96,6 Proc. War Ferrisulfat im Ueberschufs, so mufste das Jod mit CS_2 ausgeschüttelt werden, dafs es sich theilweise in fester Form ausschied und der Procefs bei der Titration weiterging. Hier verläuft die Einwirkung ebenfalls langsamer und unvollständiger als beim Ferrichlorid. Während schon 20 Mol. $FeCl_3$ während 18 Stunden die theoretische Menge J in Freiheit setzten, war bei 20 Mol. $Fe\left(\frac{SO_4}{2}\right)_3$ im gleichen Zeitraume erst 78,9 Proc. Jod ausgeschieden. Die Umsetzung war erst bei Zusatz von 40 Mol. Ferrisulfat vollständig. Aus JH wird durch Ferrisulfat Jod schneller abgeschieden; die Reaction verläuft aber doch wesentlich langsamer als beim Chlorid. Im Endzustand, der nach 48 Stunden eintrat, betrug bei Zusatz von 1 Mol. Ferrisulfat die Jodausscheidung 45,6 Proc. Ferrichlorid (1 Mol.) scheidet in 24 Stunden 64,6 Proc. aus. Bei steigendem Zusatz von JH nimmt die Jodausscheidung erst langsamer zu, um aber dann schneller als beim Chlorid zu wachsen. Bei Gegenwart von 15 Mol. JH war die Ausscheidung vollständig. Umgekehrt sind bei einer Dauer von 18 Stunden 40 Mol. Ferrisulfat und bei Dauer von 48 Stunden 30 Mol. nöthig, um alles Jod in Freiheit zu setzen. Es gelang den Verfassern, von beiden Wegen ausgehend, die Reaction zu dem der Umkehrbarkeit

$$Fe\left(\frac{SO_4}{2}\right)_3 + KJ \rightleftarrows FeSO_4 + K\left(\frac{SO_4}{2}\right) + J$$

entsprechenden Gleichgewichtszustande zu bringen. *Mr.*

Karl Seubert und Rudolf Rohrer. Ueber die Einwirkung von Ferriacetat auf Kaliumjodid und Jodwasserstoff [1]). — Aus den

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 7, 393—405.

Versuchen, die Verfasser über diesen Gegenstand ausgeführt haben, ergiebt sich Folgendes: Ferriacetat und Jodkalium wirken weder in neutraler noch in essigsaurer Lösung unter Freiwerden von Jod auf einander ein. Giebt man jedoch Salzsäure oder Schwefelsäure zu, so werden bei einem Verhältnifs von 3 Aeq. der genannten Säuren auf 1 Mol. Ferriacetat mit der Zeit annähernd die gleichen Mengen Jod frei gemacht, wie bei Anwendung der äquivalenten Menge Eisenchlorid bezw. Ferrisulfat. Läfst man Ferriacetat auf Jodwasserstoff reagiren, so wird zwar Jod frei gemacht, aber bei Anwendung von nur 1 Mol. Jodwasserstoff auf 1 Aeq. Ferrisalz in bedeutend geringerer Menge als bei Anwendung von Eisenchlorid und Ferrisulfat. Bei zunehmendem Ueberschufs an Jodwasserstoff verschwindet jedoch dieser Unterschied mehr und mehr und bei 10 Mol. HJ auf 1 Aeq. Eisensalz erhält man in allen drei Fällen fast den gleichen Werth (ca. 99 Proc.). Ein Zusatz von Salzsäure oder Schwefelsäure führt auch bei dem Verhältnifs $Fe(C_2H_3O_2)_3 : HJ$ zu Werthen für das freigewordene Jod, die sich den mit Eisenchlorid bezw. Ferrisulfat erhaltenen nähern. Da die Acidität für Aequivalente der drei Säuren, bezogen auf Salpetersäure = 100, für Salzsäure 98, Schwefelsäure 49, Essigsäure 1,23 beträgt, so scheint es, als ob die Menge des bei der Reaction

$$\overset{III}{Fe}Ae_3 + \overset{I}{M}J = \overset{II}{Fe}Ae_2 + \overset{I}{M}Ae + J$$

im Endzustande wirklich in Freiheit gesetzten Jods mit der Acidität der im Ferrisalz vorhandenen Säure zunimmt. *Tr.*

Charlotte F. Roberts. Die Einwirkung von Reductionsmitteln auf Jodsäure[1]). — Der erste Theil der Arbeit betrifft die Einwirkung von Stickoxydgas auf Jodsäurelösungen und hat das Ergebnifs, dafs Stickoxyd durch salzsaure Lösungen von Jodsäure bei den verschiedensten Concentrationen — wenn auch nur langsam — absorbirt wird. — Andere reducirende Substanzen wirken bei Gegenwart von Salzsäure auf Jodsäure nicht unter Abscheidung von Jod, sondern unter Bildung von Jodmonochlorid: $HJO_3 + 2KJ + 5HCl = 3H_2O + 2KCl + 3JCl$. Letzteres zersetzt sich mit mehr Jodkalium in Jod und Chlorkalium. Ebenso verhält sich Jod bei der Einwirkung auf Jodsäure: $2HJO_3 + 4J_2 + 10HCl = 10JCl + 6H_2O$. Kaliumhydroxyd oder -carbonat setzt sich mit Chlorjod folgendermafsen um: $6KOH + 5JCl = 5KCl + KJO_3 + 3H_2O + 2J_2$. *Hz.*

---

[1]) Sill. Am. J. **48**, 151—158.

Ernest H. Cook. Wirkung von Hitze auf Jodate und Bromate. I. Kaliumjodat und -bromat[1]). — Die Arbeit enthält Angaben über die Reindarstellung von Kaliumjodat, -bromat und -jodid. Beim Erhitzen des Kaliumjodats und -bromats entsteht kein Perjodat oder Perbromat. Das Jodat liefert dabei aufser Sauerstoff 0,308 Proc. Jod, das Bromat 0,08 Proc. Brom, das Chlorat 0,03 Proc. Chlor. *Hz.*

Schwefel. Selen.

R. Helmhacker. Vorkommen von Schwefel in Rufsland[2]). — In kalkigen Mergeln der Permformation bei Sjukjejevo (Kasan), in tertiärem Mergel in Čarkovo (Polen), im Kaukasus und auf den zahlreichen aus Schlammvulcanen entstandenen Hügeln im transkaspischen Gebiete finden sich abbauwürdige Schwefelvorkommen. Es wird jedoch nur sehr wenig gefördert, so dafs die jährliche Einfuhr einen Werth von 1 Million Goldrubel repräsentirt. *Mr.*

A. Buisine. Darstellung von Schwefel aus Schwefelkiesen unter gleichzeitiger Gewinnung von schwefelsaurem Eisenoxydul[3]). — Die an der Luft nur unvollkommen gerösteten Pyrite (FeS_2) werden mit concentrirter heifser Schwefelsäure (60° B.) behandelt. Bei der Erhitzung auf etwa 100° tritt eine ziemlich heftige Reaction ein unter Entweichen von Wasserdampf mit Spuren von Schwefel, schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff, welche in einem Waschapparat zurückgehalten werden. Durch Auslaugen des Reactionsproductes mit heifsem Wasser erhält man eine Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul und im Rückstande verbleibt fast der gesammte Schwefel im ungebundenen Zustande, der entweder durch Schmelzen oder durch Auswaschen mit Schwefelkohlenstoff abgeschieden wird. Die Einwirkung der Schwefelsäure auf den unvollkommen gerösteten aus Eisenoxyd, Eineinhalbfach-Schwefeleisen und Einfach-Schwefeleisen bestehenden Pyrit verläuft nach folgenden Gleichungen:

$$Fe_2O_3 + 3H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + 3H_2O,$$
$$Fe_2S_3 + 2H_2SO_4 = 2FeSO_4 + 2H_2S + S,$$
$$FeS + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2S.$$

Der Schwefelwasserstoff reducirt das schwefelsaure Eisen:

$$Fe_2(SO_4)_3 + H_2S = 2FeSO_4 + S + H_2SO_4;$$

[1]) Chem. Soc. J. 65, 802—814; Chem. News 69, 272—273. — [2]) Berg- u. Hüttenm. Zeitg. 53, 289—290. — [3]) D. R.-P. Nr. 73 222.

ist dabei Ueberschufs an Schwefelwasserstoff vorhanden, so zersetzt sich derselbe durch die Schwefelsäure:

$$3\,H_2S + H_2SO_4 = 4\,S + 4\,H_2O.$$

Es sind also die Producte des Processes allein Schwefel und schwefelsaures Eisenoxydul. *Op.*

L. Bémelmans. Darstellung von Schwefel aus Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure [1]). — Schwefelwasserstoff, welcher durch Reduction von schwefliger Säure gewonnen sein kann, und schweflige Säure werden in trockenem bezw. getrocknetem Zustande gemischt und erhitzt, worauf erst durch Zuleitung von Wasserdampf die bekannte Umsetzung eingeleitet wird. *Op.*

M. M. Rotten. Condensation des bei der unvollkommenen Verbrennung von Schwefelwasserstoff erzeugten gasförmigen Schwefels [2]). — Um den bei der unvollkommenen Verbrennung von Schwefelwasserstoff durch atmosphärische Luft erzeugten gasförmigen Schwefel aus den beigemengten Gasen wasserfrei und im flüssigen Zustande abzuscheiden, wird den letzteren Wasser oder Wasserdampf allein oder mit Luft gemischt beigemengt, so dafs die Temperatur des flüssigen Schwefels erreicht wird, also eine Abkühlung der Gase bis auf etwa 120 bis 150° eintritt. Die Gase läfst man dann zweckmäfsig durch ein mit Vertheilungskörpern (Röhrchen, Chamotte- oder Steinstückchen u. dergl.) gefülltes und auf einer geeigneten Temperatur gehaltenes Gefäfs streichen, um den Schwefelmolekülen Gelegenheit zu geben, sich zu Tropfen zu vereinigen. *Op.*

A. de Gramont. Ueber die Linienspectren des Schwefels und dessen Nachweis in Metallverbindungen [3]). — In den Funkenspectren der Metallsulfide befinden sich in dem grünen Theil des Spectrums Linien, deren Wellenlängen mit denen des secundären Spectrums des Schwefels zusammenfallen. Dieses secundäre Spectrum kann nicht nur erhalten werden bei Benutzung einer Plücker'schen Röhre, in der sich Schwefeldampf unter geringem Druck befindet, sondern auch bei gewöhnlichem Druck und bei gewöhnlicher Temperatur, wenn man den Funken zwischen zwei mit reinem Schwefel überzogenen Platindrähten oder Kohlenspitzen überspringen läfst. Es empfiehlt sich, einen Condensator zwischenzuschalten, da sonst der Schwefel sich entzündet und wenig leuchtet. Verfasser giebt dann eine Tabelle über die Wellenlängen der beobachteten Linien des Schwefels und eine

---

[1]) D. R.-P. Nr. 77335. — [2]) D. R.-P. Nr. 74525. — [3]) Compt. rend. **119**, 68—71.

Darstellung des Spectrums des elementaren und des Sulfidschwefels. Schwefel konnte Verfasser auf spectroskopischem Wege im Bleiglanz, im Boulangerit, Bournonit, Spiefsglanz, Chalkosin, Enargit, Pyrit, Milleret, Zinnober und anderen Sulfiden nachweisen. Selbst der geringe Schwefelgehalt des Handelsselens läfst sich so erkennen. *Mr.*

Richard Threlfall, J. H. D. Brearley u. J. B. Allen: Untersuchungen über die elektrischen Eigenschaften reiner Körper. Nr. 1. Die elektrischen Eigenschaften des reinen Schwefels [Auszug][1]). — Der erste Theil der Arbeit beschäftigt sich mit der Darstellung des reinen Schwefels. Es wurde Chance-Schwefel, der bereits aufserordentlich rein (0,01 Proc. Verunreinigung) ist, geschmolzen, durch Glaswolle und Platingaze filtrirt und zur Entfernung von Staub zweimal, eventuell im Vacuum, destillirt. So dargestellter Schwefel war geruchlos, ohne Rückstand beim Verdampfen, hellgelb bei plötzlicher Abkühlung der hoch erhitzten Schmelze und die vollkommen krystallinischen Producte ohne Rückstand löslich in Schwefelkohlenstoff. Der Schwefel war frei von Selen und Arsen. Verfasser berichten dann weiter ausführlich über ihre Methode zur Messung hoher Widerstände und die Construction empfindlicher Galvanometer für diesen Zweck. Die Empfindlichkeitsgrenze lag bei $3 . 10^{-14}$ Amp. Krystallisirter monokliner Schwefel oder „alter“ monokliner Schwefel, der als besondere Modification angesehen wird, da sich trotz des gleichen Schmelzpunktes die krystallographischen Eigenschaften geändert haben, zeigen mindestens einen specifischen Widerstand von 10^{28} C.-G.-S.-Einheiten. Luftfeuchtigkeit vermindert den Widerstand jedoch in geringerem Mafse als bei Glas. Das elektrische Residuum beträgt bei sorgsamer Trocknung etwa 1 Proc. von dem bei unvollkommener Trocknung beobachteten. Die elektrische Stärke des krystallisirten Schwefels beträgt mindestens 33 000 Volt pro Centimeter. Die specifische Inductionscapacität steigt langsam mit der Temperatur, bei 75° beträgt der specifische Widerstand bei 285 Volt für den Quadratmillimeter ungefähr $6{,}8 . 10^{25}$ C.-G.-S.-Einheiten. Bei dem Schmelzpunkt steigt die Leitfähigkeit enorm. Ein Gehalt von 5 Proc. unlöslichem Schwefel drückt den Widerstand herab, so dafs dieser bei gewöhnlicher Temperatur 10^{25}—10^{26} C.-G.-S.-Einheiten beträgt, doch wird die Leitfähigkeit erst nach einiger Zeit constant. Der Temperaturcoëfficient der specifischen Inductionscapacität beträgt $+ 2 . 10^{-6}$ pro Grad. Erwärmt

[1]) Lond. R. Soc. Proc. 56, 32—40.

man das Gemenge auf ungefähr 50°, so steigt die Leitfähigkeit in Folge der Umwandlung von unlöslichem Schwefel bedeutend. Verfasser haben dann auch die interessante Beobachtung gemacht, dafs durch Druck unlöslicher Schwefel in löslichen übergeht. Die Contactkraft zwischen löslichem und unlöslichem Schwefel beträgt etwa 1 bis 2 Volt und zwar hält der unlösliche Schwefel die positive Ladung fest. Den von Monkmann behaupteten Einflufs des Lichtes auf die Leitfähigkeit von Schwefel fanden Verfasser nicht bebestätigt. Bei 14° wurden für die specifischen inductiven Capacitäten folgende Werthe erhalten:

„Alter“ monokliner Schwefel . . . . $K = 3,162$,
" " " mit 1,43 Proc. unlöslichem Schwefel $K = 3,510$,
" " " " 3,75 " " " $K = 3,75$.

Die Verfasser glauben, dafs löslicher und unlöslicher Schwefel nicht leiten, dafs vielmehr die Leitung elektrolytisch ist und von einer Verbindung der einen Modification mit der anderen herrührt. *Mr.*

J. Brunhes u. J. Dussy. Ueber die Zähigkeitsänderung bei geschmolzenem Schwefel [1]). — Verfasser haben die Ausflufsgeschwindigkeit von Schwefel aus Capillaren bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Die Geschwindigkeit nimmt vom Schmelzpunkte des Schwefels zu, bis die Temperatur von 156 bis 157° erreicht ist, dann sinkt sie sehr rasch. Schon bei 162° ist die Viscosität so beträchtlich, dafs der Schwefel bei einem Quecksilberdruck von 700 mm nicht mehr durch Röhren von 1 mm Durchmesser fliefst. Der Schwefel unterliegt hier offenbar einer Zustandsänderung, die dann von einer im umgekehrten Sinne gefolgt ist. War die Geschwindigkeit bei 115,5° gleich 1000, so betrug sie bei 156° als Maximum 1796. Olivenöl von 25,5° passirte die benutzte Capillare 10,66 mal langsamer als Schwefel von 115,5°. Da die Ausflufsgeschwindigkeit des Wassers in Bezug auf Olivenöl 205,43 beträgt, berechnet sich das Verhältnifs der Ausflufsgeschwindigkeit von Wasser von 25,5° und von Schwefel von 115,5° zu 1 : 0,0518. Bei 156° ist das Verhältnifs 1 : 0,093. *Mr.*

Emil Tittinger. Ueber die Löslichkeit von Sulfur präcipitatum in Schwefelkohlenstoff [2]). — Nach der österreichischen Pharmakopöe soll der präcipitirte Schwefel leicht und vollkommen mit CS_2 in Lösung gehen. Dieser Forderung leisten Sulfur depuratum und Sulfur sublimatum, wie bekannt, nicht Genüge. Bereitet man jedoch nach der Vorschrift oben genannten Werkes sich ein Calciumpolysulfid und setzt nur so viel Salzsäure hinzu,

[1]) Compt. rend. **118**, 1045—1046. — [2]) Pharm. Post **27**, 297.

dafs noch schwach alkalische Reaction eintritt, so ist der nach dem Auswaschen mit destillirtem Wasser getrocknete Schwefel leicht und vollkommen löslich, wird dagegen so viel HCl zugesetzt, dafs deutlich saure Reaction eintritt, so ist vollkommene Löslichkeit nicht zu erreichen. Ein Theil des aus der alkalischen Lösung abgeschiedenen Schwefels löst sich glatt in 5 Thln. Schwefelkohlenstoff. *Mr.*

Thos. Ewan. Ueber die Oxydation von Phosphor, Schwefel und Aldehyd[1]). — Sauerstoff wirkt bisweilen im verdünnten Zustande energischer als im concentrirten. Verfasser hat dies Verhalten bei der langsamen Verbrennung von Phosphor, Schwefel und Aldehyd geprüft. Steigt der Druck des mit Wasserdampf gesättigten Sauerstoffs über 700 mm, so findet keine Einwirkung statt. Bei fallendem Druck steigt zunächst die Reactionsgeschwindigkeit erheblich, bleibt dann annähernd constant und sinkt schliefslich bei weiterer Druckverminderung. Offenbar reagirt hier der Phosphordampf mit dem Sauerstoff und die Verdampfung des Phosphors wird bei sinkendem Druck schnell zunehmen. Trockener Sauerstoff wirkt erst bei Drucken unter 200 mm ein. Die Oxydationsgeschwindigkeit steigt bei fallendem Druck bis zu einem Maximum und nimmt dann proportional der Quadratwurzel des Sauerstoffdruckes ab. Beim Schwefel tritt die Reaction mit genügender Schnelligkeit erst bei 160° ein. Auch hier war die Geschwindigkeit der Oxydation proportional der Quadratwurzel des Sauerstoffdruckes. Beim Aldehyd war die Reactionsgeschwindigkeit genauer zu messen und ergab sich als proportional dem Product aus Aldehyddruck und der Quadratwurzel des Sauerstoffdruckes. *Mr.*

E. Pollacci. Oxydirende Wirkung der Luft auf Schwefel[2]). — Setzt man reinen gepulverten Schwefel, mit Wasser zu einem Brei verrührt, der Luft aus, so findet langsame Oxydation zu Schwefelsäure statt. Steigerung der Temperatur, Belichtung und die Anwesenheit von Humus, Kalk befördern diese Oxydation. Als nun Verfasser reinen Sauerstoff auch unter Einflufs des Sonnenlichtes auf Schwefelbrei einwirken liefs, wurde keine Schwefelsäure beobachtet. Dagegen wirkte von Ozon nicht befreite Luft und noch weit stärker nach Berthelot erzeugter ozonisirter Sauerstoff sehr bald unter Bildung von Schwefelsäure ein. Verfasser schreibt daher die natürliche Oxydation des Schwefels dem Ozongehalt der Luft zu. *Mr.*

---

[1]) Chem. News 70, 90—91. — [2]) Chemikerzeit. 18, Rep. 125.

Keep. Wirkung des Schwefels bei Gufseisen [1]). — Für Giefsereizwecke findet meistens graues Gufseisen, das den gröfseren Theil des Kohlenstoffs in Form von Graphit und aufserdem noch beträchtliche Mengen Silicium enthält, Anwendung. Entweder giesst man direct vom Hochofen aus, oder die Eisenbarren werden einer zweiten Schmelzung unterworfen, wobei das Eisen direct mit dem Brennstoff, gewöhnlich Koks, in Berührung kommt. Ist der Koks schwefelhaltig, so verwandelt dieser den grauen Gufs in weifsen. Verfasser erklärt diese schädliche Erscheinung dadurch, dafs er annimmt, dafs der Schwefel dem Eisen Kohlenstoff und Silicium entzieht und gleichzeitig damit die Widerstandsfähigkeit vermindert, während das Schwinden vermehrt wird. Schwefel wird bei diesem Procefs nur wenig aufgenommen. Diese Annahmen hat Verfasser durch eine Reihe von Versuchen gestützt, bei Zusatz von Schwefel geht regelmäfsig der Kohlenstoff- und Siliciumgehalt zurück. *Mr.*

J. R. Willson. Die Wirkung von Kohlensäure, Kohlenoxyd, Schwefelwasserstoff und Wasser- und Leuchtgas auf den thierischen Organismus [2]). — Ueber die Giftwirkung der Gase gehen die herrschenden Ansichten weit aus einander. Verfasser hat die Frage neu experimentell geprüft und brachte zu dem Zwecke das Versuchsthier in eine Glasglocke, die mit Gemischen aus Luft und dem giftigen Gase gefüllt war. Ein Kaninchen vertrug während einer Stunde den Aufenthalt in einer Atmosphäre von 10 Proc. CO_2 und 90 Proc. Luft scheinbar ohne Einwirkung, ausgenommen einer gröfseren Aufgeregtheit. Ebenso wurde bei derselben Versuchsdauer 25 Proc. CO_2 + 75 Proc. Luft gut ertragen. 50 Proc. CO_2 + 50 Proc. Luft verursacht nach 17 Minuten den Tod. Bei 75 Proc. CO_2 trat der Tod in 10 Minuten ein. Kohlenoxyd führte zum Tode, sobald die vorhandene Menge 4 Proc. betrug. Viel gefährlicher als CO ist noch H_2S. Schon $^1/_{10}$ Proc. vermag nach 37 Minuten zu tödten, bei Gegenwart von 1 Proc. H_2S trat unter heftigen Krämpfen der Tod nach 1 Minute ein. Leuchtgas kann tödtlich wirken, wenn es in einer Concentration von 5 Proc. in der Atmosphäre vorhanden ist. Versuche an Mäusen zeigen, dafs hier das Erlöschen der Lebensthätigkeit schneller erfolgt, die Giftwirkung ist also abhängig von der Gröfse des Objects. *Mr.*

G. Lunge. Hermann Frasch's mechanischer Röstofen für Schwefelmetalle und andere Zwecke [3]). — Der Röstofen von Frasch

[1]) Bull. soc. chim. 11, 27—29. — [2]) Chem. News 79, 159—162. — [3]) Zeitschrift angew. Chem. 1894, S. 15—18.

ist nichts weiter als eine glückliche Abänderung des vom Verfasser früher ausführlich beschriebenen Röstofens von Gebrüder Mac Dougall. Die Hauptschwierigkeit hatte bei dem Verfahren der letzteren in der Construction der Rührer gelegen. Diesen Uebelstand vermeidet die Anordnung von Frasch. In Bezug auf die interessanten technischen Einzelheiten mufs jedoch, da sie ohne Figur sich nicht anschaulich wiedergeben lassen, auf das Original verwiesen werden. Erwähnt sei noch, dafs der Erfinder diesen Ofen zunächst für ein Entschwefelungsverfahren von amerikanischen Rohölen ausarbeitete. Da die Entschwefelung durch Metalloxyde geschieht, entstand die Frage nach Verarbeitung der erhaltenen Sulfide. Der Ofen ist jedoch zu allen Röstzwecken gut zu verwenden. Der Erfinder will ihn auch benutzen, um Blei in Bleioxyd zu verwandeln, und zu sonstigen Oxydationen, ferner zu Reductionen oder Caburirungen. *Mr.*

E. Mathias. Ueber die specifische Wärme der flüssigen schwefligen Säure[1]). — Im Allgemeinen wächst die specifische Wärme der Flüssigkeiten mit der Temperatur. Bei der kritischen Temperatur sagt die Theorie voraus, dafs hier die specifische Wärme der Flüssigkeit $+\infty$ wird, umgekehrt wird der gesättigte Dampf die specifische Wärme $-\infty$ haben. Verfasser hat diese Voraussage an dem flüssigen Schwefeldioxyd geprüft, indem er bestimmte Mengen der flüssigen SO_2 in einen Recipienten einschlofs, während mehrerer Stunden erhitzte und dann in ein Calorimeter tauchte. Die daraus berechneten specifischen Wärmen zwischen -20 bis $+130$ liefsen sich annähernd durch die Formel wiedergeben: $m = 0{,}31712 + 0{,}0003507\,t + 0{,}000006762\,t^2$. Die Theorie hat auch hier Bestätigung gefunden. *Mr.*

B. Kosmann. Die Entsäuerung der Röstgase durch Schwefelcalciumlauge[2]). — Der Neutralisation der schwefligen Säure durch Calciumsulfid stand die geringe Löslichkeit des Calciumsulfids in Wasser entgegen, bis Opl-Kruschau nachwies, dafs Calciumsulfid in Schwefelwasserstoffwasser unter Bildung von Hydrosulfid erheblich leichter löslich ist. Eine solche Lösung kann man durch Einleiten von Kohlensäure in eine Calciumsulfidsuspension erhalten. Es findet hier die Reaction statt:

$$3\,CaS + H_2CO_3 = CaCO_3 + 2\,CaS + H_2S = CaCO_3 + CaS_2H_2 + CaS,$$
$$CaS_2H_2 + CaS + H_2CO_3 = CaCO_3 + CaS_2H_2 + H_2S.$$

---

[1]) Compt. rend. **119**, 404—407. — [2]) Berg- u. Hüttenm. Zeitg. **48**, 192—194.

Doch ist die Reaction nach dieser Gleichung nie vollständig und wird technisch nur so weit geführt, bis Geruch nach Schwefelwasserstoff auftritt. Dies Verfahren hat gegenüber der Kalkmilchberieselung wesentliche Vortheile. Während dieser Procefs einfach eine Neutralisation nach der Gleichung: $Ca(OH)_2 + H_2SO_3 = CaSO_3 + 2H_2O$ ist, wobei 29040 cal. entwickelt werden, berechnet Verfasser für den Procefs: $CaS_2H_2 + 2H_2SO_3 = CaSO_3 + 3S + 3H_2O$ eine Wärmetönung von 96500 cal. Diese starke Wärmetönung bewirkt aber eine erhebliche Expansion des Gases und damit einen guten Luftzug des Ofens. Beim Kalkmilchverfahren wird dagegen der Luftzug verzögert. Ein weiterer Vortheil des Hydrosulfidverfahrens ist der, dafs werthvolle Bestandtheile des Flugstaubes, die mit dem Niederschlag ausfallen, gewonnen werden können. Durch Auskochen des Niederschlages mit Kalkmilch wird Calciumpolysulfid wiedergewonnen. Die Kosten des Verfahrens sind nicht wesentlich höher als bei dem Kalkmilchberieselungsverfahren, der Effect dabei aber ein vollständiger.

Mr.

G. Halphen. Ueber die Elektrolyse ammoniakalischer Sulfitlösungen [1]). — Elektrolysirt man Nickelnitrit bei Gegenwart von ammoniakalischem Sulfit, so bildet sich ein Thiosulfat, das von den bisher beschriebenen Nickelthiosulfaten durch seinen Reichthum an NH_3 abweicht. Diese Entstehung ist nicht an die Gegenwart von salpetriger Säure gebunden, sondern jede elektrolysirte ammoniakalische Alkalisulfitlösung giebt mit ammoniakalischer Nickellösung einen violetten Niederschlag. *Mr.*

Ch. Moureu. Einwirkung von Thionylchlorid auf Mineralsäuren [2]). — Aus der organischen Chemie weifs man, dafs das Thionylchlorid, $SOCl_2$, entweder wie die Phosphorchloride auf Säuren unter Bildung der Säurechloride oder wasserentziehend wirkt. Läfst man auf reine wasserfreie Schwefelsäure das Säurechlorid einwirken, so bemerkt man znnächst, dafs beide Flüssigkeiten sich kaum mischen. Nach einigen Augenblicken tritt jedoch Entbindung von Gasen, die aus HCl und SO_2 bestehen, ein und die Flüssigkeit wird allmählich vollkommen klar. Beim Destilliren und Rectificiren ging der Hauptantheil zwischen 138 bis 157° über. Er besteht nach der Analyse aus einem Gemisch von Monochlorhydrin und dem Pyrochlorhydrin der Schwefelsäure. Es haben sich also die Reactionen vollzogen:

---

[1]) J. Pharm. Chim. [5] 29, 371—372. — [2]) Bull. soc. chim. 11, 767—770; Compt. rend. 119, 337—340.

$$SOCl_2 + H_2SO_4 = SO_2 + HCl + SO_2<^{Cl}_{OH},$$

$$3SOCl_2 + 2H_2SO_4 = 3SO_2 + 4HCl + \begin{matrix} SO_2-Cl \\ >O. \\ SO_2-Cl \end{matrix}$$

Das Dichlorhydrin, $Cl-SO_2-Cl$, wurde nicht aufgefunden. Salpetersäure und $SOCl_2$ reagiren stürmisch mit einander. Die Reaction wird dahin gedeutet, dafs zuerst NO_2Cl gebildet wird und darauf Oxydation eintritt, wobei die schweflige Säure in Schwefelsäure übergeht. Von den Phosphorsäuren wird die Metasäure nur wenig angegriffen, die Orthosäure, sowie ferner auch die Borsäure reagiren lebhaft damit. Bei den Phosphorsäuren entsteht dabei ein flüchtiges Product, das, mit Ammoniummolybdat behandelt, die Phosphorsäurereaction giebt. — In der Abhandlung der Comptes rendus werden noch einige weitere Reactionen beschrieben. Wie Auger festgestellt hat, wirkt $SOCl_2$ auf Oxalsäure nicht ein. Bei Einwirkung auf die Oxalate des Natriums, des Bleies, des Quecksilbers und des Silbers wurde stets das Chlormetall neben CO, CO_2 und SO_2 erhalten. Auf die beiden letzten Oxalate wirkt $SOCl_2$ so heftig ein, dafs man das Reagens mit absolutem Aether oder Benzol verdünnen mufs. Oxalylchlorid, COCl–COCl, konnte in keinem Falle beobachtet werden. Ameisensäure und Thionylchlorid setzen sich nach der Gleichung um:

$$HCOOH + SOCl_2 = CO + SO_2 + 2HCl.$$

Auf Aldoxime wirkt Thionylchlorid sehr heftig ein, so dafs man auch hier Benzol als Verdünnungsmittel nehmen mufs. Aus dem Benzaldoxim, $C_6H_5.CH=NOH$, wurde in einer Ausbeute von 70 Proc. Benzonitril, $C_6H_5.CN$, erhalten. Isovalerylaldoxim, $C_4H_9CH=NOH$, gab 48 Proc. des Isovalerylnitrils, eine ätherisch riechende Flüssigkeit, die zwischen 126 bis 128° siedet. Oenanthylaldoxim verwandelte sich zu 62 Proc. in Oenanthylnitril, eine Flüssigkeit vom Siedep. 178 bis 180°. *Mr.*

P. S. Gilchrist. Verbesserungen in der Schwefelsäurefabrikation [1]). — Die Gröfsenverhältnisse der Bleikammern stehen, wie lange bekannt ist, in einer engen Beziehung mit den Ausbeuten und rein empirisch hat man es zweckmäfsiger gefunden, an Stelle einer grofsen Kammer mehrere kleinere zu setzen. Untersucht man die Gase beim Uebergang von einer Kammer zur zweiten, so findet man, dafs bei diesem Uebergang eine erhebliche Reaction zwischen den Gasen stattgefunden hat. Verfasser führt dies darauf zurück, dafs die Gaspartikelchen sich

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 16, 498—500.

auf die Wände häufiger aufstofsen, und so häufiger auch zum Zusammenstofs kommen, der dann die Vereinigung bewirkt. Das Verbindungsstück zweier Kammern bewirkt ferner eine bessere Mischung und eine vermehrte Abkühlung des Gases. Einen noch vollkommeneren Effect erzielte Verfasser, als er an Stelle der kurzen Verbindungsstücke Colonnen einschaltete, die, um die Gase in möglichst innige Berührung zu bringen, mit gerippten Thonröhren gefüllt werden. Auf diese Weise wurde eine Verminderung des Kammerraumes von 21,84 Proc. erreicht, während gleichzeitig die Ausbeute an Schwefelsäure um 28,18 Proc. stieg. *Mr.*

P. de Boissieu. Fortschritte in der Schwefelsäureindustrie [1]. — Verfasser bespricht ein von Barbier ausgearbeitetes Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäure, welches erlaubt, geringere Mengen H_2SO_4 für den Eigenbedarf zu produciren. Es werden hier besonders die kostspieligen Bleikammern vermieden, indem die Röstgase ein System von drei Thürmen durchstreichen, deren erste die kleinste, deren letztere die gröfste Höhe hat. Diese Thürme sind aus widerstandsfähigem Material, mit Bleiplatten bekleidet und mit säurefesten Thoncylindern gefüllt, die eine grofse Oberfläche herbeiführen sollen. Am Fufse dieser Thürme befinden sich die treppenförmig angeordneten Concentrationspfannen, die vom Pyritofen geheizt werden. Die Gase treten vorerst in eine besondere Anlage ein, werden hier mit starker H_2SO_4 berieselt und von Staub befreit, dann durchstreichen sie die Thürme. Der erste Thurm wird mit Wasser und Salpetersäure berieselt, die beiden anderen mit dem bei der Concentration entwickelten Wasser gespeist. Bei diesem Eindampfen erfolgt auch die Dinitrification, soweit sie nicht im Gay-Lussac erfolgt ist. Die Temperatur der Gase schwankt zwischen 40 bis 90°. Die Concentration erreicht 58 bis 60° Bé. *Mr.*

F. J. Falding. Concentriren von Schwefelsäure [2]. — Die dem Gloverthurm entnommene Säure wird in einem zweiten, ebenfalls zwischen dem Kiesofen (Schwefelbrenner) und der Bleikammer eingeschalteten Thurm (Concentrationsthurm) den heifsen Röstgasen, welche entweder beide Thürme zugleich oder zuerst den Concentrations- und dann den Gloverthurm vor ihrem Eintritt in die Bleikammer durchziehen, entgegengeführt. Durch dieses Verfahren ist es möglich, ohne Weiteres Schwefelsäure von 60° Bé. aus dem Concentrationsthurm zu erhalten. *Op.*

---

[1]) Bull. soc. chim. 11, 726—729. — [2]) D. R.-P. Nr. 76691.

W. Wolters. Concentration von Schwefelsäure in bleiernen Gefäfsen[1]). — Beim Concentriren von Schwefelsäure in bleiernen Gefäfsen wird schwefelsaures Blei zugesetzt und durch geeignete Rührvorrichtung in der Flüssigkeit schwebend erhalten, um durch den hierdurch erzeugten Zustand der immerwährenden Sättigung der Säure mit Bleisulfat die Gefäfse gegen den Angriff der Säure zu schützen. Das in der Hitze gelöste Bleisulfat scheidet sich beim Erkalten bis auf einen unbedeutenden Rest wieder aus. *Op.*

Frank Tate. Methoden der Concentrirung von Schwefelsäure[2]). — Den ursprünglich in England allgemein üblichen Glasretorten zur Concentration hochprocentiger Schwefelsäure war zunächst in dem Platin ein bedeutender Concurrent entstanden. Der Nachtheil der Glasgefäfse ist das häufige Zerspringen, während das Platin sehr kostspielig ist. Die Verbesserungsvorschläge gehen nun für die Platinconcentrationsgefäfse dahin, diese zu verbilligen oder dauerhafter zu machen. Prentice bringt zur Vergröfserung der Heizfläche Platin in Form von Wellblech an. Delplace arbeitet mit terrassenförmig aufgestellten Pfannen. Aehnliche Principe sind bei dem System von Desmontis angewandt. Faure und Kefsler nehmen Platinpfannen, die mit gekühlten Bleihauben überdacht sind. In Bezug auf Dauerhaftigkeit sind die von Heräus in den Handel gebrachten goldplattirten Platinretorten allen anderen weit überlegen. *Mr.*

C. Häufsermann u. Fr. Niethammer. Ueber die Anwendbarkeit elektrischer Wärme zur Concentration der Schwefelsäure[3]). — Versuche der Verfasser, H_2SO_4 mit Gleichstrom zu concentriren, ergaben, dafs eine Concentration damit ausgeschlossen erscheint, da gleichzeitig eine mehr oder minder grofse Zersetzung der Schwefelsäure erfolgt, die sich durch Abscheidung von Schwefel und von Schwefelwasserstoff bemerkbar macht. Bei Anwendung von Wechselströmen tritt eine solche Zersetzung nicht ein und die entweichenden Dampfblasen sind arm an mitgerissener H_2SO_4, aber die Rentabilität des Verfahrens scheitert an der Kostspieligkeit der verwendeten Energieart. Wurden die Stromein- und -austrittsstelle sehr genähert, so trat auch bei Wechselstrom Gasentwickelung auf, ein Zeichen, dafs auch hier geringe Zersetzung stattfindet. *Mr.*

G. Lunge u. Abenius. Ueber die Zerstörung der Salpetersäure bei der Concentration der Schwefelsäure durch Ammon-

---

[1]) D. R.-P. Nr. 73698. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 13, 206—211. — [3]) Chemikerzeit. 17, 1907—1908.

sulfat[1]). — Der Stickstoff ist in der concentrirten H_2SO_4 entweder als salpetrige Säure resp. Nitrosylschwefelsäure oder als Salpetersäure vorhanden. Die salpetrige Säure reagirt glatt mit dem Ammoniak nach der Gleichung:

$$ON.OH + NH_3 = N_2 + 2H_2O.$$

Bei der Salpetersäure kann dagegen die Reaction in drei Phasen verlaufen. Die ersten Phasen entsprechen den Gleichungen:

$$\text{I.}\quad 3HNO_3 + 5H_3N = 9H_2O + 8N,$$
$$\text{II.}\quad HNO_3 + NH_3 = 2H_2O + N_2O.$$

Der dritte Fall wäre der, dafs die Salpetersäure beim Kochen mit concentrirter H_2SO_4 Sauerstoff abgiebt und dann die salpetrige Säure reducirt wird. Während die salpetrige Säure schon nach fünf Minuten langem Kochen mit Zusatz der berechneten Menge $(NH_4)_2SO_4$ vollkommen frei von salpetriger Säure war, reagirt die Salpetersäure viel langsamer. Doch konnten bei Zusatz von 1 At. N des NH_3 auf 1 At. N der Säuren diese nach halbstündigem Kochen vollkommen zerstört werden. Dieses bezieht sich auf Verwendung einer Säure von 66° Bé., wie sie in den Platinpfannen erhalten wird. Aus einer 60 grädigen Säure konnte die salpetrige Säure ebenfalls schnell, die Salpetersäure dagegen erst nach vielstündigem Kochen mit einem grofsen Ueberschufs von $(NH_4)_2SO_4$ entfernt werden. *Mr.*

G. Lunge. Notizen über die Schwefelsäurefabrikation in Amerika[2]). — Verfasser bespricht die Eindrücke, die er beim Besuche einer grofsen Anzahl amerikanischer Schwefelsäurefabriken empfangen hat. Diese hier anfangs nur von Empirikern eingeführte Fabrikation macht so wesentliche Fortschritte, dafs sie drauf und dran ist, das Mutterland zu überflügeln. Vor Allem machen sich überall die Bemühungen geltend, einen passenden Ersatz für das theure Platin zu finden. In einer Reihe von Fabriken wird die Concentration bei 93,5 Proc. in Platin, darüber hinaus in gufseisernen Kesseln ausgeführt, ohne dafs dabei für technische Zwecke zu viel Eisen in die Säure ginge. Sehr praktisch sind die Heizvorrichtungen für die Concentrationsapparate; die Heizung geschieht durch mittelst eines Dampfstrahls eingeblasenes Erdöl, wobei eine äufserst reinliche und constante Feuerung erzielt wird. *Mr.*

R. Lespieau. Die Kryoskopie des Hydrates $SO_4H_2 . H_2O$[3]). — Verfasser hat Versuche darüber angestellt, ob und in wie

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1894, S. 608—610. — [2]) Daselbst, S. 133—137. — [3]) Bull. soc. chim. 11, 71—76.

weit das erste Hydrat der Schwefelsäure, das durch Ausfrieren leicht zu erhalten ist, in der Kryoskopie Verwendung finden kann. Concentrirte Schwefelsäure ist für viele Substanzen ein gutes Lösungsmittel, für manche das einzige. Es war dabei noch die Frage zu berücksichtigen, ob sich das Hydrat, das als Molekularverbindung aufgefafst wird, überhaupt als kryoskopisches Mittel verwandt werden kann, oder ob partielle Dissociation, zumal in Gegenwart einer fremden Substanz in der Lösung, eintritt. Der Schmelzpunkt der reinen Säure betrug 8,53°. Bei selbst 24stündigem Stehen war die Säure wenig verändert, dagegen neigt die Säure etwas zur Ueberschmelzung. Die Bestimmungen für Essigsäure und Weinsäure, sowie für Harnsäure ergaben Werthe, wonach annähernd die Beziehung gilt:

$$\frac{Mx}{P} = \alpha x + K.$$

M bedeutet hier das Molekulargewicht des gelösten Körpers, x die Gefrierpunktserniedrigung, P das Gewicht des gelösten Körpers, α eine Constante des gelösten Körpers und K eine Constante des Lösungsmittels. Letztere beträgt annähernd 48. Aus der van't Hoff'schen Gleichung:

$$K = \frac{0{,}198 \,.\, i\, T^2}{L}$$

berechnet sich K, je nachdem man die latente Schmelzwärme mit Berthelot zu 31,7 oder mit Pickering zu 39,9 annimmt, K zu 49,5 bezw. 39,3. Das Hydrat ist ein Körper, welcher in seinem Krystallwasser schmilzt und als Lösungsmittel den Gesetzen von van't Hoff folgt. Die Methode ist auch noch geeignet, wenn sie zur Bestimmung von Substanzen dienen soll, die mit Schwefelsäure Salze bilden. Chininsulfat, $(Chin)^2 SO_4H_2 . 8H_2O$, verhält sich im Monohydrat wie eine Lösung von Chininsulfat, $(Chin)^2 SO_4H_2$, in der Säure. *Mr.*

R. Pictet. Untersuchungen über die Gefrierpunkte von Schwefelsäure verschiedener Concentration[1]. — Verfasser hat genaue Gefrierpunktsbestimmungen von Schwefelsäure-Wassergemischen gemacht und die Resultate graphisch dargestellt. Die Curve weist beträchtliche Knicke auf. Bei den den absteigenden Curvenstücken entsprechenden Versuchen ergab sich, dafs die Lösung mehr Säure enthielt als die Krystalle, das Umgekehrte war bei den aufsteigenden Curvenstücken der Fall. An den

[1]) Compt. rend. **119**, 642—645.

Gipfelpunkten war Lösung und Krystall in Bezug auf die Säure gleich concentrirt. Trotz der plötzlichen Aenderung des Curvenzuges liefsen sich keine Beziehungen zwischen chemischen Formeln und diesen Maxima feststellen. Am ehesten würden noch die Hydrate $H_2SO_4H_2O$, $H_2SO_4 2H_2O$ und $H_2SO_4 10H_2O$ zu erkennen sein. *Mr.*

Harry C. Jones. Ueber die Verbindung von Schwefelsäure mit Wasser in Gegenwart von Essigsäure [1]). — Mit genügender Sicherheit sind nur zwei Hydrate der Schwefelsäure, nämlich $H_2SO_4H_2O$ und $H_2SO_4 2H_2O$, bekannt. Ueber die Beständigkeit und die Bildungsneigung dieser Hydrate geben die Messungen von Thomsen Aufschlufs, der nachwies, dafs beim Vermischen von 1 Mol. H_2O und 1 Mol. H_2SO_4 ein Drittel, beim Vermischen von 2 Mol. H_2O und 1 Mol. H_2SO_4 die Hälfte der durch Wasserzusatz zu Schwefelsäure möglichen Gesammtwärme frei wird. Mendelejeff hat dann aus seinen Untersuchungen über die Lösungswärme die Existenz von $S(OH)_6$ wahrscheinlich gemacht. Pickering hat geglaubt, aus seinen Dichtebestimmungen noch weitere Schwefelsäurehydrate herleiten zu können. Verfasser hat die Hydratfrage in der Weise studirt, dafs er zu chemisch reiner Essigsäure [2]) wechselnde Mengen von Wasser, von Schwefelsäure und von Gemischen beider setzte und die Gefrierpunkte bestimmte. Zur Verwendung kamen auf je 25 ccm $C_2H_4O_2$ = 26,335 g, Wassermengen von 0,062 bis 0,753 g. Zu den so erhaltenen Lösungen wurden dann wechselnde Mengen Schwefelsäure gesetzt, worauf der Gefrierpunkt wiederum bestimmt wurde. Sobald die Schwefelsäuremenge $^1/_2$ Aeq. übersteigt, bildet sich, wie aus den Gefrierpunktsdifferenzen hervorgeht, mehr und mehr von dem Hydrat $SO_4H_2 . H_2O$. Vollständig scheint die Bildung bei Verwendung von 1 Mol. H_2SO_4 auf 1 Mol. H_2O zu sein. Ist weniger als $^1/_2$ Aeq. H_2SO_4 in der Lösung, so besteht zum Theil das Hydrat $H_2SO_4 2H_2O$, zum Theil sind Wasser und Schwefelsäure unverbunden. Für die Existenz höherer Hydrate konnten keine Anzeichen gefunden werden. Das Hydrat $H_2SO_4 . 2H_2O$ wird theilweise durch die Essigsäure in seine Componenten dissociirt. Wird die Verdünnung der Schwefelsäure noch weiter gesteigert, so sinkt die Menge des Hydrats $H_2SO_4 2H_2O$ immer mehr, und eine Lösung von 1 Aeq. H_2SO_4 auf $7H_2O$, wo die

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **13**, 419—437; Amer. Chem. J. **16**, 1—19. — [2]) Durch 35 maliges fractionirtes Umkrystallisiren erhalten. Schmelzp. 16,5°, spec. Gew. 1,0534.

Gesammtmenge des Wassers aber klein war, gab eine Differenz kleiner, als die dem Hydrat $H_2SO_4H_2O$ entspricht, also auch in dieser Lösung ist freie Schwefelsäure vorhanden. Ebenso vermag 1 Mol. H_2SO_4, wenn es mit 1 Mol. H_2O versetzt wird, nur die Hälfte des Wassers zu binden. Erst wenn die Schwefelsäuremenge 2 Mol. überschreitet, wird das Molekül H_2O vollkommen gebunden. — Es wurden ferner noch die Leitfähigkeiten der reinen Essigsäure ($\mu = 0{,}000\,01$) bei Zusatz von wenig Wasser und bei Zusatz von H_2O und H_2SO_4 gemessen. Die Leitfähigkeiten waren gering und nahmen mit der Verdünnung ab. Die von Mendelejeff für Alkohol angenommenen Hydrate $3C_2H_6O.H_2O$, $C_2H_6O + 3H_2O$ und $C_2H_6O.12H_2O$ konnten nicht aufgefunden werden, als die Gefrierpunktserniedrigungen von kleinen Zusätzen von Alkohol und Wasser zu Essigsäure für sich und in Mischung untersucht wurden. — Als die Gefrierpunktserniedrigung von in Essigsäure gelöstem Natriumacetat ohne und mit Zusatz von Wasser bestimmt wurde, ergaben sich allerdings gewisse Differenzen, aber die Menge des gebundenen Wassers erreichte nicht den Werth von 1 Mol., obwohl Natriumacetate bekannt sind, die Essigsäure und Wasser im festen Zustande enthalten. *Mr.*

E. Tutton. Krystallographie der normalen Kalium-, Rubidium- und Cäsiumsulfate [1]). — Eine genaue Untersuchung über die geometrischen und physikalischen Eigenschaften der normalen Kalium-, Rubidium- und Cäsiumsulfate ergab für eine grofse Anzahl dieser Eigenschaften, dafs sie ausgesprochen additiv sind und sich constant mit steigendem Atomgewicht des substituirenden Metalls ändern. In allen diesen Fällen stand das Rubidiumsalz zwischen den beiden anderen. *Mr.*

G. Carrara u. Zoppellari. Reactionsgeschwindigkeiten in inhomogenen Systemen: Zersetzung des Sulfurylchlorids [2]). — Während im Allgemeinen die Bestimmung der Reactionsgeschwindigkeit in homogenen Systemen gute Resultate gegeben hat, treten bei inhomogenen Systemen erhebliche Schwierigkeiten auf, da leicht Unreinigkeiten und ferner durch Diffusion ein Theil der Reactionsproducte die Grenzschicht der Flüssigkeiten bedecken und so verändern. Verfasser vermeiden diese Schwierigkeiten durch Construction eines besonderen Apparates, bei dem die Begrenzungsfläche leicht constant gehalten werden kann. In Berührung mit einander wurden je 3 bis 4 ccm Sulfurylchlorid mit

[1]) Chem. News 69, 305—307. — [2]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 3, 190—195.

250 ccm Wasser gebracht. Ein gröfserer Wasserzusatz rief keine Aenderung in der Zersetzungsgeschwindigkeit hervor. Der zeitliche Verlauf wurde durch Titration der freien Säuren, die nach der Gleichung $SO_2Cl_2 + 2H_2O = SO_4H_2 + 2HCl$ entstehen, gemessen. Innerhalb des Intervalls von 30 bis 450 Minuten war bei gleicher Temperatur die Zersetzung nach der Gleichung:

$$\frac{1}{t} lg \frac{A}{A - x} = AC$$

verlaufen. Mit steigender Temperatur steigt die Geschwindigkeit stark an. Ersetzt man das Wasser durch $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge, so ist ein Unterschied in der Geschwindigkeit nicht zu bemerken. Der Werth AC ist nicht von Anfang an constant, sondern er ist zuerst etwas gröfser (0,000 14) und sinkt dann und bleibt darauf constant (0,000 11). Die Zersetzung des SO_2Cl_2 erfolgt also bei constanter Berührungsfläche wie eine monomolekulare Reaction. *Mr.*

K. Elbs. Einige zu Vorlesungsversuchen geeignete Reactionen überschwefelsaurer Salze [1]). — Beim Erwärmen einer verdünnten Wasserlösung von Ammonpersulfat entweicht stark ozonisirter Sauerstoff. Baryum fällt die Lösung in der Kälte nicht, wohl aber in Siedehitze. Mit concentrirter Kaliumcarbonatlösung fällt schwer lösliches $H_2S_2O_8$ aus. Aus Salzsäure und Persulfat wird in der Wärme lebhaft Chlor entwickelt. Beim Kochen mit $MnSO_4$ fällt Mangansuperoxydhydrat aus. In saurer Lösung und in der Wärme wird Anilin zu Anilinschwarz oxydirt. Es gelingt, mit Persulfat in alkalischer Lösung o-Nitrophenol in Nitrohydrochinon überzuführen. *Mr.*

Maumené. Studium der Säure S_4O_7 [2]). — Villiers hatte eine Säure dieser Formel beschrieben, aber später seine Angaben als unrichtig zurückgezogen. Maumené hält jedoch die Existenz für bewiesen. „Im Stich gelassen und verleugnet von Villiers, gehört sie Maumené, welcher ihr den Namen acide tetrasulfugique (g siebenter Buchstabe des Alphabets) giebt.“ *Mr.*

Ed. Schär. Bemerkungen über die unterschweflige Säure [3]). — Verfasser weist darauf hin, dafs schon dem Entdecker der hydroschwefligen Säure, Schönbein, das merkwürdige Verhalten dieser Substanz gegenüber Indigo aufgefallen ist. Schönbein hatte bereits gefunden, dafs der Vorgang der Entfärbung von

---

[1]) Verhandl. d. Vers. deutsch. Naturf. u. Aerzte 93, II, 104—105. — [2]) Bull. soc. chim. 11, 196. — [3]) Ber. 27, 2714—2722.

Indigolösung keine Desoxydation sein konnte, da alle Mittel, die geeignet sind, die Säure zu zerstören, auch die blaue Farbe wieder herstellen. Der Entdecker nahm daher mit Recht an, dafs beide Substanzen eine wenn auch lockere Verbindung mit einander eingehen. Die Rückkehr der blauen Farbe kann durch oxydirende und reducirende Mittel hervorgerufen werden. Verfasser giebt auch weitere Auszüge aus den Arbeiten von Schönbein, die beweisen, dafs dieser mit den Haupteigenschaften der von ihm entdeckten Säure bereits vollkommen vertraut war. *Mr.*

H. Pélabon. Die Vereinigung von Selen mit Wasserstoff in ungleich erwärmten Räumen [1]). — Verfasser erhitzt in geschlossenen Röhren überschüssiges Selen mit Wasserstoff ungleichmäfsig und bestimmt nach dem Abkühlen das Verhältnifs ϱ des Partialdruckes des Selenwasserstoffs zum Gesammtdruck in der Röhre. Wird die Röhre ungleichmäfsig erwärmt, doch so, dafs an jedem Punkte der Schmelzpunkt des Selens (ca. 270°) überschritten wird, so besitzt das Gas eine Zusammensetzung, wie sie der niedrigsten Temperatur der Röhre entsprechen würde. In diesem Falle wurde das eine Ende der Röhre auf 530, das andere auf 680° erwärmt, ϱ war dann gleich 0,3608, eine Zahl, die der für 530° und ungleichmäfsiger Erwärmung erhaltenen ($\varrho = 0,3597$) sehr nahe kommt. Wurde die Röhre gleichmäfsig auf 680° gehalten, so war $\varrho = 0,3920$. Bei einem Versuche mit dem Temperaturgefälle 640 zu 540° war $\varrho = 0,3628$, bei einem anderen Versuche mit constanter Temperatur von 540° war $\varrho = 3626$. In allen diesen Fällen wandert das Selen nach der kältesten Stelle der Röhre. War ein Theil der Röhre unter den Schmelzpunkt des Selens abgekühlt, so erwies sich ϱ als unabhängig von dem Temperaturgefälle. Für die Maximaltemperaturen 592, 680, 700° und denselben Minimaltemperaturen unter 270° hatte ϱ die Werthe 0,1986, 0,2002 und 0,1977. In diesen Versuchen erstarrte das Selen in den horizontalen Röhren krystallinisch an dem Punkte, wo die Temperatur gerade unter den Schmelzpunkt sank. Für den Transport von Selen aus den heifsesten Stellen nach den kälteren sind zwei Factoren zu berücksichtigen, erstens die Flüchtigkeit des Selens und dann die Abscheidung durch Zersetzung von Selenwasserstoff bei niederer Temperatur. Uebrigens verläuft die Bildung des Selenwasserstoffs schneller als seine Spaltung und man kann durch sehr schnelle Abkühlung, so lange noch Selen an den heifsen Stellen ist, es erreichen, dafs man ein der höchsten

[1]) Compt rend. **118**, 142—144.

Temperatur entsprechendes ϱ bekommt. Denselben Effect erreicht man, wenn man die Röhre senkrecht stellt, so dafs das niedertropfende Selen jeden Augenblick das Gleichgewicht stört. Ist auch die wärmste Stelle unter dem Schmelzpunkt des Selens, so ist ein Druck dieser Maximaltemperatur entsprechend vorhanden. *Mr.*

H. Pélabon. Einflufs des Druckes auf die Bildung von Selenwasserstoff[1]). — Wirkt ein Gas auf einen festen oder flüssigen Körper in einem geschlossenen Gefäfse unter Bildung einer gasförmigen Verbindung ein, so hängen die Partialdrucke der gasförmigen Verbindung und des Gases im Allgemeinen von dem Totaldruck des Systems ab. Nimmt jedoch die gebildete gasförmige Verbindung dasselbe Volumen ein wie das Gas, so hört der Einflufs des Gesammtdruckes auf. Ditte hat dies bereits für den *Selenwasserstoff* bei 350 und 440° und Wasserstoffdrucken von 520 und 940 mm Quecksilber gezeigt. Die Menge des gebildeten SeH_2 nimmt mit dem Druck wenig zu. Als Verfasser in geschlossenen Röhren Selen und Wasserstoff zunächst auf 620° erhitzte, betrugen bei Wasserstoffdrucken von 520, 1270, 1520 und 30106 mm Quecksilber die erhaltenen Mengen 0,405, 0,4112, 0,42 und 0,423. Bei 575° und 678 und 1380 mm Druck wurden 0,39 und 0,403 Thle. SH_2 erhalten. Bei 310° und Drucken von 580 und 1520 mm wurden die Zahlen 0,214 und 0,23 erhalten. Die Einflüsse der Temperatur machen sich demnach bei Weitem mehr geltend als die Steigerung des Druckes. *Mr.*

Stickstoff.

Lord Rayleigh. Ueber eine bei der Bestimmung der Dichte des Stickstoffs sich zeigende Anomalie[2]). — In einer früheren Mittheilung hat Verfasser schon nachgewiesen, dafs der aus Ammoniak durch Verbrennen mit Luft erhaltene Stickstoff eine niedrigere Dichte besitzt als Stickstoff, der durch Sauerstoffentziehung aus der Luft erhalten wird. Der nach dem ersten Verfahren gewonnene Stickstoff war ca. $^1/_{1000}$ Thl. leichter als der nach der zweiten Methode hergestellte. Neuere Versuche bestätigten auch die schon früher gemachte Beobachtung. Für Stickstoff, der aus Luft gewonnen war, indem 1. heifses Kupfer, 2. heifses reducirtes Eisen und 3. Eisenoxydulhydrat in der Kälte

[1]) Compt. rend. **119**, 73—75. — [2]) Chem. News **69**, 231—232; Proc. Roy. Soc. **55**, 340—344.

zur Entziehung des Sauerstoffs Verwendung fanden, wurden als Mittel von verschiedenen Bestimmungen nach der ersten Methode 2,31026, nach der zweiten 2,31003 und nach der dritten 2,31020 für das Gewicht des Kolbeninhaltes gefunden. Dafs in dem Stickstoff, der aus atmosphärischer Luft gewonnen ist, Sauerstoff, der nicht völlig beseitigt wäre, das Gewicht erhöhen könnte, ist nach der Versuchsanordnung ausgeschlossen, da auch andererseits mindestens ein Sechstel von allem ursprünglich in der Luft enthaltenen Sauerstoff zurückgeblieben sein müfste, um das höhere Gewicht zu erklären. Ebenso wenig rührte das niedrigere Gewicht des aus Ammoniak erhaltenen Stickstoffs von beigemengtem Wasserstoff, Wasserdampf etc. her, da auch hier das vom Verfasser eingeschlagene Arbeitsverfahren dies ausschlofs. Verfasser fand nun ferner, dafs auch Stickstoff, der aus Stickoxyd durch erhitztes Eisen, sowie aus Stickoxydul bezw. aus salpetrigsaurem Ammon durch erhitztes Eisen dargestellt war, dieselben niederen Werthe ergab wie der aus Ammoniak gewonnene Stickstoff. Während der aus der atmosphärischen Luft bereitete Stickstoff im Mittel für das Gewicht des Kolbeninhaltes 2,31026 ergab, stellte sich dieser Werth bei Stickstoff, der aus Stickoxyd erhalten wurde, auf 2,30008, bei solchem aus Stickoxydul auf 2,29904 und bei aus salpetrigsaurem Ammon bereitetem Stickstoff auf 2,29869. Der nach den letzten Methoden gewonnene Stickstoff ist um ca. $^1/_{200}$ Thl. leichter als der aus atmosphärischer Luft hergestellte. Stille elektrische Entladungen hatten auf die Dichte sowohl des aus Luft als auch des aus Stickoxyden gewonnenen Stickstoffs keinen Einflufs. *Tr.*

James Dewar. Das Verhalten des auf chemischem Wege erhaltenen und des atmosphärischen Stickstoffs im flüssigen Zustande[1]). — In einem besonders construirten Apparate, auf dessen Einzelheiten hier nicht näher eingegangen werden kann, hat Verfasser die Verflüssigung des auf verschiedene Weise bereiteten Stickstoffs verglichen. Stickstoff aus der Atmosphäre und aus Stickoxyd dargestellter Stickstoff zeigten keine Unterschiede. Hingegen machte sich ein Unterschied bemerkbar, als der aus der Atmosphäre stammende Stickstoff, der über erhitztes Magnesium geleitet war, mit gewöhnlichem atmosphärischem Stickstoff verglichen wurde. Stickstoff, der Magnesium passirt hat, verflüssigt sich ein wenig früher, als gewöhnlicher Stickstoff und die Flüssigkeit verdampft viel langsamer bei dem mit Magnesium behandelten

[1]) Chem. News 70, 300—301.

Stickstoff. Als aus Stickoxyd bereiteter Stickstoff, der mit Magnesium behandelt war, in gleicher Weise mit Stickstoff, der aus Stickoxyd erhalten war, verglichen wurde, zeigte der erstere eine höhere Verdichtungstemperatur als der letztere. Es zeigt sich also in diesem Verhalten kein wesentlicher Unterschied zwischen atmosphärischem und aus Stickoxyd dargestelltem Stickstoff. Geringer Gehalt von Verunreinigungen bedingte eine geringere Ausbeute an flüssigem Producte. Schliefslich hat Verfasser geprüft, ob Sauerstoff und Stickstoff in Luft sich gleichzeitig verflüssigen. Diese Frage liefs sich nicht entscheiden, indem Luft unter Druck verflüssigt wurde. Es wurden zu diesem Zwecke zwei Flaschen, eine mit Stickstoff bei 0,79 atmosphärischem Druck, die andere mit Sauerstoff bei 0,21 atmosphärischem Druck abgekühlt. Hierbei zeigte sich, dafs Sauerstoff sich immer einige Secunden vor dem Stickstoff condensirt und auch so noch verbleibt, nachdem der letztere schon wieder vergast ist. Die Siedepunkte von Stickstoff und Sauerstoff liegen sehr nahe unter dem Drucke, bei dem sie in der Atmosphäre existiren. *Tr.*

L. Phipson. Natur des Stickstoffs [1]). — In dieser Abhandlung bringt Verfasser die allgemein bekannten Eigenschaften des Stickstoffs zur Sprache, besonders aber die inerte Natur dieses Elementes. *Tr.*

T. L. Phipson. Chemische Constitution der Atmosphäre [2]). — Nach Ansicht des Verfassers waren es vorzugsweise die niedrigsten Pflanzen, die unter dem Einflufs der Belichtung ihren Sauerstoff in die terrestrische Atmosphäre abgaben. Versuche des Verfassers zeigten, dafs solch niedere Pflanzen wie Protococcus, Microcysti etc. in kohlensäurehaltigem Wasser die gröfste Menge Sauerstoff in einer bestimmten Zeit abgeben. Verfasser glaubt ferner auf Grund seiner langjährigen Versuche, dafs der von den Pflanzen assimilirte Stickstoff von Nitraten stammt und dafs die Nitrification sich besonders an der Erdoberfläche in Folge langsamer Oxydation des Ammoniaks vollzieht. Der Ammoniak ist der Ursprung der Salpetersäure in der Natur und ist wie die Kohlensäure ein vulcanisches Product. *Tr.*

T. L. Phipson. Freier Sauerstoff in der Atmosphäre [3]). — Der Verfasser sucht seine Ansicht, dafs die Atmosphäre ursprünglich nur aus Stickstoff und Kohlensäure bestanden habe, dadurch zu beweisen, dafs er anführt, dafs gerade die niedrigsten Pflanzen

[1]) Chem. News 69, 207. — [2]) Compt. rend. 119, 444—445. — [3]) Chem. News 70, 223.

am energischsten Sauerstoff entwickeln, z. B. ein Gemenge von Protococcus und Chlamidomonas 50 mal so viel als ein gleiches Gewicht Polygonum aviculare, 0,05 g grüne einzellige Algen erzeugten in einem Monat 14 ccm Sauerstoff. Ein englisches Pfund würde also in 100 Jahren etwa 42 000 Gallonen Sauerstoff aus Kohlensäure frei machen. *v. Lb.*

Brown-Séquard und D'Arsonval. Neue Untersuchungen, welche erweisen, dafs die Giftigkeit der Ausathmungsluft auf einem aus den Lungen herrührenden Giftstoff und nicht auf Kohlensäurewirkung beruht [1]). — Die Verfasser haben einerseits aus der Ausathmungsluft von warmblütigen Thieren und von Menschen in geeigneten Vorlagen Flüssigkeiten condensirt, welche später Versuchsthieren in die Blutbahn oder unter die Haut eingespritzt wurden, andererseits Kaninchen in einer Luft athmen lassen, welche die von einer wechselnden Anzahl anderer Kaninchen ausgeathmete Luft beigemengt enthielt. Die Thiere wurden unter Bedingungen gehalten, welche anderweitig schädigende Einflüsse — Luftverderbnifs durch die Excremente, übermäfsigen Kohlensäuregehalt — thunlichst ausschlossen. Trotzdem gingen die Versuchsthiere nach Verlauf von zwei Tagen bis einem Monat zu Grunde, je nachdem sie die Exspirationsluft von zwei bis sieben Kaninchen einzuathmen gezwungen waren, während sie gesund blieben, wenn durch concentrirte Schwefelsäure die Ausathmungsluft von einem giftigen Bestandtheil befreit wurde, ohne dafs der Kohlensäuregehalt von etwa 2 bis 3 Proc. eine Aenderung erfuhr. Verfasser kritisiren ähnliche Versuche anderer Autoren, welche zum Theil zu abweichenden Ergebnissen gelangt sind, und glauben durch ihre Versuche die Gegenwart eines besonderen Lungengiftes in der Ausathmungsluft erwiesen zu haben. *Kw.*

A. Lübbert und R. Peters. Ueber die Giftigkeit der Ausathmungsluft [2]). — Um möglichst endgültig festzustellen, ob die bekannte Giftigkeit der von Thieren ausgeathmeten Luft auf ihrem erhöhten Kohlensäuregehalt, vermindertem Sauerstoffgehalt oder einem besonderen Giftstoffe — Anthropotoxin — beruht, haben Verfasser Reihen von vier bis sechs Meerschweinchen oder Mäusen in der Weise athmen lassen, dafs die durch eine Luftpumpe angesaugte und durch eine Gasuhr gemessene Luft, und zwar 5 bis 9 Liter (bei Mäusen) und 10 bis 12 Liter (bei Meerschweinchen) pro Stunde, die im Uebrigen luftdicht geschlossenen Käfige

[1]) Arch. de Physiolog. [5] 6, 113—124. — [2]) Pharm. Centr.-H. 35, 541—548.

der einzelnen Versuchsthiere nach einander durchstrich. Die Thiere starben mit Ausnahme der beiden ersten, blieben aber gesund, wenn Kohlensäure aufnehmende Substanzen in den Luftstrom eingeschaltet wurden; die Einschaltung von erhitztem Kupferoxyd nebst der nöthigen Kühlvorrichtung für die von organischen Stoffen befreite Luft hatte weder günstigen noch ungünstigen Einfluſs auf das Befinden der Thiere. Weitere Versuche, bei denen durch Vermehrung der Thiere in der Reihe der Sauerstoffgehalt der Athmungsluft für den letzten Käfig auf weniger als 11 Proc. vermindert, die Kohlensäure aber durch Natronkalk entfernt wurde, führten die Verfasser zu der Ueberzeugung, daſs ausschlieſslich der auf etwa 12 Proc. gesteigerte *Kohlensäuregehalt* der Athmungsluft den Tod der Versuchsthiere verschuldete, daſs aber weder Sauerstoffmangel dabei eine Rolle spiele, noch auch die Wirkung irgend eines flüchtigen organischen Stoffes zu erkennen sei. *Kw.*

Dewar. Flüssige atmosphärische Luft[1]). — Die Nothwendigkeit, zu optischen Untersuchungen die flüssige Luft und den flüssigen Sauerstoff in einem solchen Zustande zu haben, daſs durch Sieden keine Wirbel in der Flüssigkeit auftreten, sowie der Wunsch, gröſsere Mengen dieser Flüssigkeiten aufbewahren zu können, haben den Verfasser zur Construction von Gefäſsen veranlaſst, welche der Flüssigkeit einen genügenden Schutz gegen die Wärme der Umgebung gewähren. Die groſsen Kosten dieser Versuche sind theilweise von der Goldsmith's Company gedeckt worden. Die Beobachtung von Dulong und Petit, daſs die Wärmeleitfähigkeit der Gase mit ihrer Dichte abnimmt, wurde den Versuchen zu Grunde gelegt. Eine doppelwandige Glaskugel, deren innere Kugel ein Gasableitungsrohr trug, wurde mit flüssigem Aethylen gefüllt, nachdem der Zwischenraum der äuſseren und inneren Kugel möglichst stark evacuirt war, und das unter diesen Bedingungen in der Zeiteinheit verdampfte Aethylen wurde mit der Menge verglichen, welche unter sonst genau denselben Bedingungen verdampfte, wenn aber der Zwischenraum der Kugeln Luft von Atmosphärendruck enthielt. Das Verhältniſs war etwa 1:5; bei Verwendung von flüssigem Sauerstoff anstatt Aethylen ebenso. Dabei fand in dem Vacuumgefäſs das Sieden völlig ruhig an der Oberfläche statt, ohne Blasenentwickelung im Inneren. Damit war erwiesen, daſs die Wärmeleitung in viel höherem Maſse durch Convection als durch Strahlung in einer Gasschicht erfolgt.

[1]) Chem. News 69, 29—33.

Taucht man ein Gefäfs, wie oben benutzt, in Bäder von verschiedener Temperatur, so hat man in der pro Minute verdunsteten Flüssigkeit gemessen in Cubikcentimeter Gas ein Mafs für die Zunahme der Strahlung mit der Temperatur mit Einschlufs der geringen Wärmeleitung. Sie ist annähernd proportional dem Cubus der absoluten Temperatur. Zur Erzielung des nöthigen hohen Vacuums in dem Zwischenraum der Gefäfse wurde folgender Weg eingeschlagen. Während des Auspumpens mit der Quecksilberluftpumpe wurde die Luft noch durch siedendes Quecksilber verdrängt. Nachdem der gröfste Theil des Quecksilbers verdampft ist, wird zugeschmolzen und dann ein kugelförmiger Ansatz der äufseren Kugel stark durch Eintauchen in feste Kohlensäure gekühlt, so dafs sich aller Quecksilberdampf darin niederschlägt, und dann wird auch dieser Ansatz abgeschmolzen, so dafs man aus der Abnahme des Druckes des gesättigten Quecksilberdampfes mit der Temperatur das erzeugte Vacuum auf 0,000 000 000 3 mm Druck berechnen mufs. Davon, dafs der Zwischenraum noch mit gesättigtem Quecksilberdampf gefüllt ist, kann man sich durch Betupfen des Gefäfses mit einem mit flüssiger Luft getränkten Wattepfropf überzeugen, da dies einen Quecksilberspiegel an dieser Stelle erzeugt. Läfst man etwas flüssiges Quecksilber in den Zwischenraum, so kann man durch Kühlen der inneren Kugel dieselbe mit einem Quecksilberspiegel überziehen, welcher den Einflufs der Strahlung durch Reflexion vermindert. Solche Gefäfse kann man für Calorimetrie und als Manometer, da sie gegen plötzlichen Temperaturwechsel geschützt sind, mit Vortheil verwenden. Das Quecksilber durch Schwefel oder Phosphor zu ersetzen, erwies sich nicht als Vortheil. Beide destillirten aber ebenso wie Quecksilber bei gewöhnlicher Temperatur und setzten sich als Spiegel an, wenn man eine Stelle des Gefäfses stark kühlte. Die elektrische Leitfähigkeit der reinen Metalle wächst sehr stark gegen den absoluten Nullpunkt hin, die Legirungen zeigen jedoch nur geringe Veränderungen, Kohle verhält sich wie ein Metall in dieser Beziehung. *v. Lb.*

Dewar. Flüssige atmosphärische Luft [1]). — In Gemeinschaft mit Liveing hat der Verfasser die Berechnungsexponenten von flüssigem Sauerstoff bei — 182°, dem Siedepunkt, zu 1,2236 bestimmt, ebenso von flüssigem Aethylen zu 1,3632 und von Stickoxyd zu 1,3305. Die Bestimmung für Sauerstoff gilt für die *D*-Linie. Sie stimmt mit Gladstone's Gesetz und das Refractions-

---

[1]) Chem. News 69, 39—40.

äquivalent stimmt gut mit dem von Landolt aus organischen Verbindungen berechneten überein. Ebenfalls weicht die molekulare Refraction nur wenig von der gasförmigen ab, so dafs der Schlufs, man habe es in beiden Aggregatzuständen mit den gleichen Molekülen zu thun, berechtigt erscheint. Die grofsen experimentellen Schwierigkeiten liefsen bis jetzt nur Messungen für die eine Linie zu. Wenn man in ein Vacuumgefäfs ein Rohr mit flüssigem Sauerstoff steckt und denselben unter einem Druck von $^1/_2$ Zoll Quecksilber verdampfen läfst, so kann man ein Gas wie Stickstoff, Kohlensäure oder Luft in demselben bei Atmosphärendruck verflüssigen und ansammeln. Bei Luft ist ein besonderes Reservoir unnöthig. Der Dampf und die Kohlensäure in demselben schlagen sich in festem Zustande nieder. Die flüssige Luft siedet bei 190°, wobei Stickstoff wegsiedet, dessen Siedepunkt 10° tiefer als der des Sauerstoffs liegt, zuletzt ist nur noch Sauerstoff übrig. Dabei geht die Farbe von einem schwachen Blau zu einem tieferen über. Taucht man ein Gefäfs mit flüssiger Luft in flüssigen Sauerstoff, der durch Evacuiren in lebhaftes Sieden gebracht wird, so scheidet sich Stickstoff in weifsen Krystallen ab. Sauerstoff konnte so nicht fest erhalten werden. Wie erwartet, zeigte, analog dem Gase, der flüssige Sauerstoff eine grofse Wärmedurchlässigkeit, so dafs das Strahlenbündel einer Bogenlampe, welches ein kugelförmiges Vacuumgefäfs mit filtrirtem Sauerstoff passirt hatte, in einem Focus gesammelt, Papier entzünden konnte. Die niedere Temperatur von — 200° hemmt alle Reactionen, ein glimmender Span kommt in einem Vacuumgefäfs über dem flüssigen Sauerstoff nicht zum Brennen. Der Umstand, dafs Schwefel in flüssigem Sauerstoff weiter brennt, zeigt, dafs für diese Reaction die Anwesenheit eines Mittels, wie Wasser, nicht nöthig ist. Alkohol, auf flüssigen Sauerstoff geschüttet, wird fest und ist in solchem Zustande nicht entzündbar. *v. Lb.*

Liveing und Dewar. Vorläufige Notiz über das Spectrum der elektrischen Entladung in flüssigem Sauerstoff, Luft und Stickstoff [1]). — Die Verfasser haben zwischen zwei Platinelektroden, von denen die eine convexe Platte mit der convexen Seite der anderen einem 2 mm starken Platindraht zugekehrt war, deren Dimensionen so gewählt waren, dafs die Erwärmung nicht zu rasch eintrat, einen Lichtbogen in flüssigem Sauerstoff, Luft und Stickstoff übergehen lassen. Die Spectren waren continuirlich mit Absorptionslinien. Der Widerstand der Flüssigkeiten war sehr grofs. *v. Lb.*

[1]) Phil. Mag. **38**, 235—240.

Berthelot. Neue Untersuchungen über die Fixirung des atmosphärischen Stickstoffs durch die Mikroorganismen[1]. — Um den Mechanismus, nach dem die Bindung des atmosphärischen Stickstoffs durch Mikroorganismen sich vollzieht, aufzuklären, hat Verfasser Versuche mit natürlichen und künstlichen Humussäuren ausgeführt. In gut verschlossenen Flaschen wurden diese mit Wasser und einer Suspension von grünen niederen Vegetabilien bei Anwesenheit von Luft sich selbst überlassen. Es zeigte sich, dafs aufser einer Stickstoffvermehrung eine bemerkenswerthe Menge von Kohlensäure sich constatiren liefs, die theils von einer Einwirkung des Sauerstoffs auf die Humussäuren durch einen anorganischen Einflufs, theils aber auch von dem Einflufs der Mikroben herrührte. *Tr.*

Berthelot. Neue Untersuchungen über die den Stickstoff fixirenden Mikroorganismen des Ackerbodens[2]. — Verfasser verwendete bei seinen Versuchen Bacterien und Mikroben, die aus vegetabilischem Boden extrahirt waren, Bacterien von den Wurzeln von Leguminosen (Lupinen), Reinculturen von Aspergillus niger und Alternaria tenuis, sowie Gymnoascus. Als Nährmittel dienten Humussäure, natürlicher Kaolin, Weinsäure, Zucker, verdünnte Cohn'sche Flüssigkeit, sowie eine von Guignard vorgeschlagene Flüssigkeit, die analog wie die vorige dargestellt ist, aber keine freie Säure enthält. Aus diesen Versuchen ergiebt sich, dafs gewisse Mikroorganismen, speciell Bodenbacterien, im Stande sind, Stickstoff zu binden. Zu gleicher Zeit, wo die Mikroben Stickstoff binden, müssen sie in dem Nährmittel, in dem sie leben, geeignete Stoffe zur Ernährung finden. Der vegetabilische Boden, oder vielmehr die Kohlenwasserstoffverbindungen, die er enthält, würden sich mehr oder weniger rasch erschöpfen, wenn die nothwendigen organischen Stoffe nicht durch die Vegetation von mit Chlorophyll versehenen Pflanzen regenerirt würden. *Tr.*

S. Winogradsky. Assimilation des gasförmigen Stickstoffs der Atmosphäre durch die Mikroben[3]. — Verfasser hat im Anschlufs an seine früheren Versuche den Bacillus erkannt, der im Stande ist, in einem stickstoffarmen Mittel gasförmigen Stickstoff zu assimiliren. Um diesen Bacillus zu isoliren, bedient sich Verfasser eines Verfahrens von anaërober Cultur. Wird der reine Bacillus in zuckerhaltige Flüssigkeit eingesäet und in dünner Schicht der Luft ausgesetzt, so vermag er nicht zu wachsen.

---

[1] Bull. soc. chim. [3] **11**, 781—784. — [2] Daselbst, S. 784—793. — [3] Compt. rend. **118**, 353—355.

Bringt man jedoch die anderen, ihn begleitenden Bacillen oder irgend einen gewöhnlichen Pilz hinzu, so beginnt sehr bald die Entwickelung dieses specifischen Bacillus. Um die Fixirung von gasförmigem Stickstoff durch diese Mikrobe in reinem Zustande zu erzeugen, sind folgende Bedingungen einzuhalten: „Eine stickstofffreie zuckerhaltige Flüssigkeit, eine dünne Schicht und Berührung mit reinem Stickstoff. Die aus der Glucose entstehenden Gährungsproducte sind Buttersäure, Essigsäure, Kohlensäure und Wasserstoff. Auf Bouillon und Gelatine gedeiht der Bacillus nicht. Von den gasförmigen Gährungsproducten macht Wasserstoff 70 Proc. aus.“ Verfasser glaubt, dafs der Stickstoff mit dem nascirenden Wasserstoff Ammoniak erzeugt. *Tr.*

F. Nobbe u. L. Höltner. Vermögen auch Nichtleguminosen freien Stickstoff aufzunehmen [1])? — Nicht blofs die Leguminosen vermögen Stickstoff der Luft zu assimiliren, wenn sie durch natürliche oder künstliche Impfung mit gewissen Bacterien Wurzelknöllchen gebildet haben, sondern unter gleichen Voraussetzungen verwerthen auch der Oelstrauch (Elaeaguus), sowie die Weifs- und Schwarzerle den Luftstickstoff; ein Gleiches gilt auch von Podocarpus, einer eibenartigen Conifere. Verfasser haben ferner die mehrfach aufgestellte Behauptung, dafs auch Nichtleguminosen, Pflanzen ohne Wurzelknöllchen, die Fähigkeit besitzen, Luftstickstoff aufzunehmen, vorausgesetzt, dafs sie in einem guten, an Nitrat reichen Boden wachsen, experimentell geprüft, indem sie Erbse, Senf, Buchweizen und Hafer in Topfculturen zogen. Bei allen vier Gattungen zeigte sich eine Zunahme des ursprünglich vorhandenen Stickstoffs, beim Hafer ist sie sogar höher als bei der Erbse. Letztere hat sich jedoch allein als Pflanze bewährt, die für sich den Stickstoff der Luft sammelt, da die drei anderen Versuchsgattungen trotz Stickstoffzunahme des Bodens aus Stickstoffmangel verkümmerten. *Tr.*

J. Dumont und J. Crochetelle. Einflufs der Kaliumsalze auf die Nitrification [2]). — Verfasser haben in einer früheren Mittheilung gezeigt, welch günstige Wirkung kalihaltige Dünger auf die Nitrification von urbar gemachtem Boden, der Humussubstanz und Kalk enthält, ausüben. Im Anschlufs an diese Versuche wurde Heideboden, der Humussubstanz und wenig Kalk enthielt, geprüft. Auch an solchem Boden ist die Wirkung von Kaliumcarbonat für die Nitrification günstig. Die Maximaldosis von Kaliumcarbonat ist verschieden und richtet sich sowohl nach dem

[1]) Landw. Vers.-Stat. **45**, 155—159. — [2]) Compt. rend. **118**, 604—606.

Reichthum der Humussubstanz, sowie wahrscheinlich auch nach dem Kalkgehalt des Bodens. Für Heideerde ist ein Zusatz von 4 bis 5 Proc. Kaliumcarbonat am günstigsten. Auffallend ist die Unwirksamkeit von Kaliumsulfat. Während man dieses bei kalk- und humushaltigem Boden in gröfserer Menge als das Kaliumcarbonat mit gutem Erfolg verwenden kann, giebt es bei Heideboden schwankende Resultate. Wendet man jedoch eine Mischung von Kaliumsulfat und Kalkcarbonat an, so ist die Nitrification eine günstige. *Tr.*

J. Crochetelle und J. Dumont. Einflufs der Chloride auf die Nitrification [1]). — Während die früheren Versuche gezeigt haben, dafs Kaliumcarbonat bezw. Sulfat einen günstigen Einflufs auf die Nitrification ausüben, beweisen die neuen Versuche, dafs es beim Chlorkalium nicht der Fall ist. Ist ein Boden kalkhaltig, so wird sich zwar, wenn man Chlorkalium zugiebt, Kaliumcarbonat bilden, aber das gleichzeitig gebildete Chlorcalcium wirkt schädlich. Wird das Chlorcalcium durch Waschung beseitigt, so beobachtet man wieder den günstigen Einflufs des Kaliumcarbonats auf die Nitrification. Chlornatrium erzeugt in einer Menge von $^1/_{10}$ Proc. eine ähnliche Nitrification, wie man sie mit Chlorkalium erzielt, der Grund davon ist, dafs das Chlornatrium sich nicht blofs im Boden in Chlorcalcium und Natriumcarbonat umwandelt, sondern es vermag auch in kalireichen Erden Chlorkalium zu bilden. Im Boden, der von Kalkcarbonat frei ist, hat Chlorkalium keine Wirkung. *Tr.*

G. Tolomei. Ueber die Nitrification an Mauern [2]). — Aus den Untersuchungen des Verfassers ergiebt sich, dafs die Nitrification auf Mauern und Steinen, die sich in der Nähe von Ställen oder Latrinen befinden, von einem Mikroorganismus hervorgerufen wird; Verfasser glaubt, dafs es wahrscheinlich derselbe ist, der die Nitrification im Erdboden bewirkt. Die Feuchtigkeit ist ein wichtiger Factor bei der Nitrification und begünstigt eine schwach alkalische Reaction die Entwickelung dieses Nitrificationsfermentes. Die Sonnenstrahlen üben einen nachtheiligen Einflufs auf die Entwickelung des Fermentes aus. Auf porösem Mauerwerk geht die Nitrification viel rascher von statten als auf compactem. Ozon in geringer Menge ist vortheilhaft für die Nitrification, während Temperaturschwankungen merkwürdiger Weise die Entwickelung des Fermentes hindern. *Tr.*

---

[1]) Compt. rend. **119**, 93—96. — [2]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 3, 356—364.

Louis Ilosvay de Nagy Ilosva. Bestimmung der secundären stickstoffhaltigen Producte, die sich bei der Verbrennung an der Luft bilden [1]). — Es ist bekannt, dafs bei der Verbrennung in Luft als secundäre Producte salpetrige Säure, Salpetersäure und selbst Ammoniak entstehen, wenn der verbrennende Körper Wasserstoff ist oder solchen enthält. Verfasser sucht die Frage zu beantworten: Welche Beziehung besteht zwischen dem Gewicht der secundären Verbrennungsproducte, d. h. Ammoniak, salpetriger und Salpetersäure, und dem Gewicht derselben Producte in der Luft. Diese Producte bestimmte Verfasser mikrochemisch, d. h. mit Hülfe des Colorimeters. Er verbrannte Leuchtgas, Wasserstoff, Kohlenoxyd, Holzkohle und Koks. Die Verbrennung der Gase geschah in einem geeignet vorgerichteten Rohre, die Oxydationsproducte passirten neun Winkler'sche Röhren, von denen acht Aetzkali in concentrirter Lösung, die neunte Griefs'sches Reagens enthielten. Mit Ausnahme von Kohlenoxyd bildete sich bei der Verbrennung der genannten Gase Ammoniak, das in Winkler'schen Röhren, die fünffach Normal-Schwefelsäure enthielten, absorbirt wurde. Die Verbrennung von 8 bis 9 Liter Gas dauerte ein bis zwei Stunden. Holzkohle und Koks wurden verbrannt, indem sie vorher auf 120, 600 und 900° erhitzt wurden. Die zur Verbrennung bestimmte Luft passirte Röhren von Pettenkofer von 1,1 m Länge, die mit Kaliumhydroxyd von 30 Proc. und mit Schwefelsäure beschickt waren, schliefslich einen Glaser-schen Trockenapparat. In einem Theile der Kalilauge wurde die salpetrige Säure, in einem anderen die Salpetersäure ermittelt. Die salpetrige Säure wurde in folgender Weise bestimmt. Es wurde zunächst aus einer bestimmten Menge Kalilauge das Ammoniak, das sich bei der Verbrennung gebildet hatte und theilweise von der Kalilauge absorbirt war, abdestillirt, hierauf wurde die Reduction nach der Methode von Ulsch ausgeführt und alles Ammoniak ermittelt. Aus der Differenz kann man dann das aus der salpetrigen Säure gebildete Ammoniak erhalten. Da bei Holzkohle und Koks die Verbrennung acht bis zehn Stunden dauert, und während dieser Zeit der das rothglühende Rohr passirende Stickstoff der Luft unter Umständen sich mit Sauerstoff vereinigen kann, so hat Verfasser durch den Versuch festgestellt, wieviel Stickstoff sich oxydirt und hat dementsprechend seine gefundenen Werthe corrigirt. Nachstehend folgen die Versuchsergebnisse: Verbrennt man in Luft ein gleiches Volumen Leucht-

[1]) Bull. soc. chim. [3] 11, 272—280.

gas oder Wasserstoff, so wird ein gleiches Gewicht Stickstoff in Ammoniak umgewandelt, auch ist das Gewicht des in beiden Fällen in salpetrige Säure verwandelten Stickstoffs nahezu gleich. Verbrennt man Kohlenoxyd, so findet man ca. die $2^1/_2$ fache Menge Stickstoff in salpetrige Säure verwandelt als im vorhergehenden Falle. Verbrennt man 1 kg dieser Gase, so findet man bei der Verbrennung des Wasserstoffs das meiste Ammoniak, die meiste salpetrige Säure und Salpetersäure, nur ein Viertel dieser Menge erhält man, wenn man Leuchtgas verbrennt und circa ein Zwanzigstel davon bei Kohlenoxyd. Verbrennt man in Luft Holzkohle, die vorher getrocknet und zur Rothgluth erhitzt war, so ist die Menge Stickstoff, die in der gesammelten salpetrigen und Salpetersäure enthalten ist, ungefähr derjenigen gleich, die in diesen Producten enthalten war. Aehnlich ist es bei dem Koks. An diese, durch Analysen belegten Versuchsreihen fügt Verfasser noch eine ausführliche Schlufsbetrachtung, bezüglich deren Einzelheiten besser auf die Originalabhandlung verwiesen wird. *Tr.*

Ludwig Ilosvay von Nagy Ilosva. Von den bei der Aufeinanderwirkung von Ozon und Ammoniak sich bildenden Nebenproducten [1]). — Da aus den Versuchen von Carius es nicht mit Bestimmtheit zu ersehen ist, ob bei Aufeinanderwirkung von Ozon und Ammoniak neben Ammoniumnitrat und Ammoniumnitrit auch wirklich Wasserstoffsuperoxyd entsteht, so hat Verfasser die Versuche von Carius wiederholt und kommt hierbei auf Grund seiner Versuche zu folgenden Resultaten: Wasserstoffsuperoxyd konnte in keinem einzigen Falle, selbst nicht in Spuren, nachgewiesen werden. Die Versuche wurden nun so ausgeführt, dafs in mit ozonhaltigem Sauerstoff gefüllte Flaschen Ammoniaklösung eingegossen wurde. Verfasser nahm dabei an, dafs Ozon das Ammoniak zu Salpetersäure oxydirt gemäfs der Gleichung $NH_3 + 4O_3 = HNO_3 + H_2O + 4O_2$. War in den Flaschen im Verhältnifs zum Ozon nur soviel Ammoniak vorhanden, als nach der vorstehenden Gleichung das Ozon zu Salpetersäure hätte oxydiren können, oder dessen fünfter Theil, die Hälfte oder das Doppelte, so erfolgte die Einwirkung sehr langsam; in diesen Lösungen war für gewöhnlich wenig salpetrige und viel Salpetersäure vorhanden. Zwischen Ozon und Ammoniak ist die Wirkung um so rascher, je concentrirter die Ammoniakflüssigkeit. Wenn der ozonisirte Sauerstoff, wie es Carius am vortheilhaftesten hält, durch eine 0,06 proc. Ammoniaklösung dringt, so ist anfangs die Salpetrigsäurereaction

[1]) Ber. 27, 3500—3503.

lebhaft genug; ist die Lösung kaum alkalisch, so ist wenig salpetrige und viel Salpetersäure nachzuweisen. Trockenes Ammoniak und Ozon wirken bei Zimmertemperatur nicht auf einander ein. *Tr.*

P. Rogatien V. de Lambilly. Synthetische Darstellung von Ammoniak [1]). — Die Vereinigung von Stickstoff und Wasserstoff soll in Gegenwart von Contactsubstanzen (Bimsstein, Knochenkohle, Platinschwamm etc.) dadurch erleichtert werden, dafs den genannten Gasen aufser Wasserdampf noch Kohlensäure oder Kohlenoxyd beigemengt wird, behufs Bildung von Ammoniumbicarbonat bezw. -formiat:

$$N + H_3 + CO_2 + H_2O = CO\begin{matrix} \diagup ONH_4 \\ \diagdown OH \end{matrix} \quad \text{bezw.} \quad N + H_3 + CO + H_2O = HCOONH_4.$$

Die Bildung dieser Salze erfolgt am reichlichsten bei 40 bis 60° C. für das Bicarbonat und bei 80 bis 130° C. für das Formiat. Die Gase erhält man am zweckmäfsigsten, indem man Luft und Wasserdampf abwechselnd über glühenden Koks leitet und aus dem so erhältlichen Gasgemisch je nach dem gewünschten Salz das Kohlenoxyd oder -dioxyd entfernt. Die Lösung der im Wasser aufgefangenen Salze wird behufs Abscheidung des Ammoniaks über Kalk destillirt. *Op.*

G. R. Blochmann. Gewinnung rhodanfreier Ammoniaksalze [2]). — Das behufs Anreicherung der Ammoniaksalze wiederholt zum Reinigen des Rohgases benutzte und vor dem jedesmaligen Einbringen in die Waschapparate durch Zusatz einer Eisensalzlösung (Eisensulfat oder Eisenchlorid) und einer Säure (Schwefelsäure oder Salzsäure) entschwefelte bezw. neutralisirte Gaswasser wird mit Chlor, Chlorwasser, Chlorkalk oder einem anderen unterchlorigsauren Salz behandelt, um die Rhodanverbindungen zu zerstören, hierauf neutralisirt und eingedampft. *Op.*

Gustave Michaud. Einflufs gewisser Metalle auf die Stabilität des Ammoniumamalgams [3]). — Verfasser bereitete eine Reihe von Amalgamen, die aufser Quecksilber und Ammonium auch noch ein anderes Metall enthielten. Aus Natriumamalgam und Metallsalzen wurden die Amalgame von Ag, Al, Au, Bi, Cd, Co, Cu, Fe, Mg, Mn, Pb, Pt, Sb, Sn, Zn dargestellt. Diese Amalgame (5 ccm) und 5 ccm Natriumamalgam wurden mit 100 ccm einer bei 25° gesättigten Lösung von Chlorammon zusammengebracht.

---

[1]) D. R.-P. Nr. 74275. — [2]) D. R.-P. Nr. 73560. — [3]) Amer. Chem. J. **16**, 488—490.

Das bei allen Versuchen angewandte Natriumamalgam enthielt 0,85 Proc. Na. Die Versuche selbst wurden gleichzeitig in graduirten Cylindern ausgeführt und die Volumenvermehrung nach dem Zufügen der 100 ccm Chlorammonium zu der Mischung der Amalgame gemessen. Aus seinen Versuchen schliefst Verfasser Folgendes: Zwischen dem elektrischen Verhalten der Metalle und dem Einflufs, welchen diese auf die Stabilität des Ammoniumamalgams haben, besteht eine gewisse Beziehung. Wenn das Radical Ammonium in Freiheit gesetzt ist in Gegenwart einer Quecksilberverbindung und eines der vorgenannten Metalle, so ist seine Beständigkeit geringer, als wenn es mit Quecksilber allein verbunden wäre. Eine sehr geringe Menge Platin im Ammoniumamalgam verhindert die Volumenvermehrung. Die Kraft, welche die Stabilität des Ammoniumamalgams vermindert, ist gröfser bei den elektronegativen Metallen, aber sie ist nicht proportional ihrer Polarität. Ammoniumamalgam enthält Ammonium, denn, wenn eine einfache Mischung von Wasserstoff und Ammoniak vorläge, so würde die charakteristische Erscheinung des Ammoniumamalgams nicht auftreten können. *Tr.*

A. Joannis. Einflufs des Stickstoffs, des Stickoxyduls und des Stickoxyds auf Alkaliammonium [1]). — Im Anschlufs an seine früheren Arbeiten, bei denen Verfasser Sauerstoff und Kohlenoxyd auf in flüssigem Ammoniak gelöste Alkaliammoniumverbindungen hat einwirken lassen, hat Verfasser unter analogen Bedingungen die Einwirkung von Stickstoff, Stickoxydul und Stickoxyd studirt. Hierbei erwies sich Stickstoff ohne jede Einwirkung auf die Alkaliammoniumverbindungen. Leitet man Stickoxydul in die erwähnte Lösung von Natrium- bezw. Kaliumammonium bis zur Entfärbung ein, so gestaltet sich der Procefs im Sinne der Gleichung: $N_2O + N_2H_6K_2 = NH_2K + NH_3 + KOH + N_2$. Fährt man mit dem Einleiten von Stickoxydul fort, so wird Stickstoff nicht mehr frei gemacht, es findet dann nachstehende Umsetzung statt: $2NH_2K + N_2O = N_3K + KOH + NH_3$. Reagirt schliefslich überschüssiges Stickoxydul auf Kaliumammonium, so verläuft der Procefs wie folgt: $3N_2O + 2N_2H_6K_2 = N_3K + 3KOH + 3NH_3 + 2N_2$. Ziemlich analog verläuft der Procefs bei Anwendung von Natriumammonium. Läfst man Stickoxyd auf Kalium- bezw. Natriumammonium (in flüssigem Ammoniak gelöst) einwirken, so verschwindet die Färbung von Alkaliammonium und es bildet sich ein weifser, schwach rosa gefärbter gelatinöser

[1]) Compt. rend. **118**, 713—716.

Körper, der nach dem Verdunsten des Ammoniaks amorph erscheint. Es sind in diesem Falle $NNaO$ bezw. NKO entstanden. *Tr.*

C. A. Lobry de Bruyn. Ueber das freie Hydrazin [Diamid][1]. — Es herrscht allgemein die Ansicht, dafs das freie Hydrazin ein unbeständiger Körper sei, während doch sein Hydrat $NH_2 . NH_3OH$ bei gewöhnlichem Druck destillirt werden kann. Verfasser theilt nun in dieser vorläufigen Mittheilung seine Versuche mit, welche die Darstellung des freien Hydrazins bezweckten. Er liefs zu diesem Zwecke auf das Chlorhydrat, $NH_2 . NH_2HCl$, Natriummethylat in absolut alkoholischer Lösung einwirken. Die Umsetzung sollte dann gemäfs der nachstehenden Gleichung erfolgen: $NH_2 . NH_2 . HCl + NaOCH_3 = NH_2 . NH_2 + NaCl + CH_3OH$. Nachdem die Umsetzung durch Erhitzen bewerkstelligt war, wurde das Chlornatrium abfiltrirt und das Filtrat unter vermindertem Drucke destillirt. Es gelang auf diese Weise, Fractionen mit einem Gehalt von 82,6 Proc. N_2H_4 zu erhalten. Als Fractionen, die bei 110 bis 111 mm Druck zwischen 63 und 64° übergegangen waren, mit einer Kältemischung abgekühlt wurden, erstarrten sie zu Krystallen, die bei —4° schmolzen und an der Luft dichte Dämpfe ausstiefsen. Die festen Krystalle ergaben bei der Analyse, nachdem sie rasch abgeprefst waren, einen Gehalt von 92 Proc. N_2H_4 und schmolzen bei — 1 bis 2°. Beim Erhitzen tritt keine Detonation ein; die Base ist schwerer als Wasser, trockener Sauerstoff greift die Base langsam an. Schwefel löst sich mit beträchtlicher Wärmeentwickelung, die Halogene reagiren heftig mit der Base, z. B. $N_2H_4 + 2J_2 = N_2 + 4HJ$. Permanganat und Kaliumbichromat verursachen eine heftige Reaction ohne Entflammung oder Detonation. Die Base löst verschiedene Salze, z. B. KCl, NO_3K, KBr etc. *Tr.*

P. Duden. Ueber eine Bildungsweise von Hydrazin auf anorganischem Wege[2]. — Die meisten Darstellungsmethoden für Hydrazin benutzen als Ausgangsmaterialien organische Stickstoffverbindungen. Verfasser beschreibt nun ein Verfahren, bei dem er Stickoxydkaliumsulfit mit Natriumamalgam bezw. Zinkstaub und Ammoniak in der Kälte reducirt. Der Procefs verläuft dann gemäfs den nachstehenden Gleichungen:

$$\begin{matrix} KSO_3 \\ KO \end{matrix}\!\!>N . NO + H_6 = \begin{matrix} KSO_3 \\ H \end{matrix}\!\!>N . NH_2 + H_2O + KOH = NH_2 . NH_2 + K_2SO_4.$$

Das nach Raschig's Methode dargestellte Stickoxydkaliumsulfit wird zu diesem Zwecke in Eiswasser suspendirt und mit über-

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 13, 433—440. — [2]) Ber. 27, 3498—3499.

schüssigem Amalgam versetzt, bis eine Probe der Flüssigkeit Fehling'sche Lösung stark reducirt und nach dem Ansäuern und Erwärmen auf Zusatz von Benzaldehyd Benzalazin abscheidet. Das Benzalazin, $C_{14}H_{12}N_2$, schmilzt bei 93°. Mit Schwefelsäure liefert es Hydrazinsulfat vom Schmelzp. 256°. *Tr.*

Th. Curtius und F. Schrader. Metalldoppelsalze des Diammoniums und Diamids[1]). — Im Gegensatz zum Ammoniak ist freies Diamid höchst unbeständig, dagegen sein Hydrat beständiger als Ammoniumhydroxyd. Die Salze des Hydrazins sind zum Theil Derivate des zweiwerthigen Radicals $(NH_3-NH_3)''$, und das Hydrazin schliefst sich in dieser Beziehung vollkommen den zweiwerthigen Erdalkalimetallen an. In anderer Beziehung ähnelt das Diammonium den Alkalimetallen und das Hydrat $N_2H_4H_2O$ bildet meist Salze, wie sie einer einsäurigen Base vom Typus des Ammoniaks entsprechen. Diese Salze sind wesentlich beständiger als die Salze der zweisäurigen Base. Ammoniak bildet mit Metallsulfaten Doppelsulfate, die dem Typus der Alaune und dem Typus $(NH_4)_2SO_4R''SO_4.6H_2O$ entsprechen und dann Verbindungen von Ammoniak selbst mit den Metallsulfaten. Hydroxylaminalaune mit Aluminium, Chrom und Eisen sind ebenfalls bekannt. Diammonium dagegen ist der Alaunbildung nicht fähig, dagegen giebt es Verbindungen der Formel $(N_2H_5)_2SO_4R''SO_4$, die sich einerseits durch ihre Schwerlöslichkeit und dann durch den Mangel an Krystallwasser auszeichnen und die sehr beständig sind. Die beiden Sulfate des Diammoniums unterscheiden sich erheblich durch ihre Löslichkeit. Das Salz $N_2H_6SO_4$ ist in Wasser ziemlich schwer löslich, wogegen das Salz $(N_2H_5)_2SO_4$ an der Luft zerfliefslich ist; und doch bildet nur das letzte Salz Doppelsalze und zwar wasserfreie. Den Salzen vom Typus $R''SO_4 4NH_3$ und $R''SO_4 6NH_3$ entsprechen die Diamidverbindungen $R''SO_4 2N_2H_4$ und $R''SO_4 3N_2H_4$, die sehr schwer löslich sind. Die Doppelchloride entsprechen den Typen: $N_2H_5ClR''Cl_2$ und $(N_2H_5Cl)_2R''Cl_2$. Ferner sind Verbindungen bekannt vom Typus $R''Cl_2 2N_2H_4$. Versuche, aus diesen letztgenannten Verbindungen das freie Diamid abzuspalten, waren erfolglos. — Hydrazin neben Hydroxylamin läfst sich durch die Benzalazinprobe nachweisen, auch wird auf Zusatz von $CuSO_4$-Lösung das blaue, schwer lösliche Diammoniumkupfersulfat gefällt. Ferner unterscheidet sich Hydrazin von Hydroxylamin dadurch, dafs nur Hydrazin saure Goldchloridlösung zu reduciren vermag. Neutralisirt

[1]) J. pr. Chem. 50, 311—346.

man nach der Beendigung dieser Reduction vorsichtig mit Ammoniak und ist Hydroxylamin ebenfalls zugegen, so tritt dann weitere Reduction ein. Zur weiteren Identificirung von Hydroxylamin mufs dann die Isolirung als Diphenylketoxim dienen. Um Ammoniak neben Hydrazin nachzuweisen, wird dieses in Benzalazin übergeführt und durch Aether entfernt. Im Rückstand kann dann bei Abwesenheit von Hydroxylamin Ammoniak leicht nachgewiesen werden. Ist Hydroxylamin zugegen, so sind beide durch die Ueberführung in die Platindoppelsalze zu trennen. — Die Reductionswirkung des Hydrazins, dessen verdünnte, wässerige Lösungen der Zersetzung unter Bildung von Ammoniak unterliegen, auf Metalloxyde ist sehr stark. Dabei wird der meiste Hydrazinstickstoff als solcher frei, daneben entsteht etwas Ammoniak. Hydrazin und CrO_3 oder HgO reagiren explosionsartig mit einander. Auch die Einwirkung von N_2H_5OH auf Molybdäntrioxyd verläuft sehr heftig unter Bildung von Dioxyd. Wird eine angesäuerte Lösung eines Molybdats mit N_2H_6O versetzt, so färbt sie sich blau. Daneben erscheint in alkalischer Lösung das braune, flockige Sesquioxyd. WO_3 wird intensiv indigblau, verliert aber nicht sehr viel Sauerstoff. Chromate werden reducirt, ein Ueberschufs fällt aus den gebildeten Chromsalzen Chromhydroxyd aus. Ferriverbindungen werden schnell reducirt. Ein Ueberschufs an Hydrazin fällt Oxydulhydrat und andere Eisenoxydhydrate aus. Manganosalze werden als Hydroxydul gefällt, Permanganat zu Manganosalzen reducirt. Magnesiumsalze werden als Hydroxyd gefällt, das nicht in überschüssigem N_2H_6O löslich ist. N_2H_4 kann durch Entfärbung von $AuCl_3$ noch in einer Menge von $^1/_{40000}$ g nachgewiesen werden. — Doppelsulfate: *Diammoniumkupfersulfat*, $N_2H_5O.SO_2O.Cu.O.SO_2ON_2H_5$, entsteht aus nicht zu verdünnten Lösungen der Componenten und bildet sehr kleine schiefe Prismen oder Tafeln. Das Salz wird durch concentrirte HNO_3 und concentrirte warme H_2SO_4 unter Gasentwickelung zerstört. Ammoniak zersetzt die Lösung unter stürmischer Gasentwickelung, ähnlich wirkt Natronlauge. Ammoniakalische Lösungen geben in der Siedehitze auf Zusatz von etwas $NaOH$ einen Kupferspiegel. 1 Thl. Sulfat löst sich in 1148 Thln. Wasser. Die Schwerlöslichkeit des Kupferhydrazinsulfats eignet sich zur Gewinnung des Hydrazins aus Mutterlaugen. *Diammoniumnickelsulfat* ist ein apfelgrüner Niederschlag, der aus mikroskopischen Prismen besteht. Ammoniak löst ihn mit blauer Farbe, beim Erhitzen fällt das rothe Nickelsulfatdiamid, $NiSO_4 3N_2H_4$, aus. 1 Thl. Doppelsulfat löst sich in 275,5 Thln. Wasser. *Di-*

ammoniumkobaltsulfat ist rosenroth, seine erwärmte ammoniakalische Lösung scheidet wahrscheinlich Kobaltsulfatdiamid aus, $CoSO_4 3 N_2H_4$. Das Doppelsulfat löst sich in 305,16 Thln. Wasser. *Diammoniumferrosulfat* ist auffallend beständig, fast weifs und krystallinisch. Ammoniak löst es nicht, sondern zersetzt es. Löst sich in 324,9 Thln. Wasser. *Diammoniummanganosulfat* gleicht dem Eisensalze, ist aber viel löslicher. 1 Thl. Doppelsulfat löst sich in 60,0 Thln. Wasser. *Diammoniumzinksulfat* ist leicht löslich in Ammoniak, beim Erwärmen dieser Lösung fällt ein weifser Niederschlag. Durch starke Verdünnung tritt Hydrolyse ein. Löst sich in 184,8 Thln. H_2O. Ihm gleicht vollkommen das *Diammoniumcadmiumsulfat*, das sich in 202,5 Thln. Wasser löst. Doppelsulfate wurden nicht erhalten mit Ag, Mg, Al und den Alkalien. — Doppelchloride. Die Chloride sind nicht so einfach zu erhalten und viel löslicher. *Zweifachdiammoniummercurichlorid*, aus den sehr concentrirten Lösungen beider Componenten erhalten, wird aus heifsem Alkohol umkrystallisirt und bildet Blättchen. HNO_3 $NaOH$, NH_3 zersetzen es unter Gasentwickelung, wobei die alkalischen Reagentien Reduction zu Hg bewirken. Andere Zwischenproducte mit $HgCl_2$ existiren, konnten aber nicht isolirt werden. Das Salz $CdCl_2 N_2H_5Cl$ bildet dünne, glashelle Nadeln. In Ammoniak löst es sich unzersetzt auf und wird daraus beim Neutralisiren mit HCl als Diamidverbindung abgeschieden. Neben diesem Doppelchlorid entsteht in wechselnder Menge das zweite Doppelchlorid $CdCl_2 2 N_2H_5Cl . 4 H_2O$; in Berührung mit der Mutterlauge geht das einfache Salz ebenfalls in das zweite über. Das Zweifachdoppelchlorid bildet schiefe Prismen und verwittert leicht. Von den *Diammoniumzinkchloriden* sind zwei bekannt: $ZnCl_2 . 2 N_2H_5Cl$ und $ZnCl_2 N_2H_5Cl$. Das erste ist äufserst löslich in Wasser und wird aus wenig Alkohol in flachen Nadeln erhalten. Schmelzp. 135°. Es verliert an der Luft Salzsäure und bildet basisches Salz. Das zweite Doppelchlorid wurde in sechsseitigen Prismen vom Schmelzp. 180 bis 185° erhalten. *Diammoniumzinnchloride.* Das Chlorid $SnCl_2 N_2H_5Cl$ krystallisirt aus Alkohol in grofsen perlmutterglänzenden Blättern vom Schmelzp. 105° und geht beim Umkrystallisiren zum Theil in die Verbindung $SnCl_2 2 N_2H_5Cl$ über. Mit $FeCl_2$ und $MnCl_2$ konnten Producte constanter Zusammensetzung nicht erhalten werden. — Diamiddoppelsalze. Aus den Lösungen einiger Doppelsalze in Ammoniak entstehen durch partielle Reduction die Diamide. Es wurden so erhalten: $NiSO_4 3 N_2H_4$ (rosa Pulver), $ZnSO_4 2 N_2H_4$ (weifs, krystallinisch), $CoSO_4 3 N_2H_4$(?), $ZnCl_2 2 N_2H_4$, $CdCl_2 2 N_2H_4$. *Mr.*

Berthelot und Vieille. Untersuchungen über einige Salze der Stickstoffwasserstoffsäure [1]). — Das Stickstoffammonium, $N_3H.NH_3$, wurde nach der Methode von Curtius dargestellt; die explosiven Eigenschaften dieser Verbindung decken sich ziemlich mit denjenigen, welche das französische Gewehrpulver BF, Modell 1886, aufweist. Verfasser haben die bei der Zersetzung auftretenden Gase analysirt und führen für den Zerfall der Verbindung folgende Gleichung an: $2N_4H_4 = 3N_2 + H_2 + 2NH_3$. Die Verbrennungstemperatur bei der Explosion läſst sich auf 1350 bis 1400° berechnen. Es ist somit das Ammoniumstickstoffsalz ein in doppelter Hinsicht bemerkenswerthes Explosivmittel, erstens wegen seiner Kraft und zweitens wegen der niederen Verbrennungstemperatur. 1 kg entspricht 1148 Liter Gasvolumen bei 0° und 760 mm, es ist diese Zahl höher, als man sie für die bekannten Explosivstoffe erhält. *Mercurisalz der Stickstoffwasserstoffsäure*, N_6Hg (?). Man sättigt eine Lösung von Stickstoffwasserstoffsäure mit gelbem Quecksilberoxyd. Aus Wasser krystallisirt es in schönen, langen, weiſsen Nadeln. Ist sehr explosiv und scheint sehr analog dem Knallquecksilber sich zu verhalten. Das *Mercurosalz der Stickstoffwasserstoffsäure* erhält man durch Fällen einer verdünnten wässerigen Lösung von Stickstoffammonium mit Mercuronitrat. Es entspricht entweder der Formel N_3Hg oder N_6Hg_2 und gleicht in seinen explosiven Eigenschaften gleichfalls dem Knallquecksilber. Der Druck, den es bei der Explosion ausübt, ist ungefähr gleich dem beim gewöhnlichen schwarzen Pulver, die Temperatur bei der Verbrennung 2700°. Bei der Zersetzung entstehen Stickstoff und Quecksilber neben geringen Mengen von Wasserstoff, Kohlenoxyd und Kohlensäure. Die Zersetzungswärme für das Grammgewicht der Verbindung $N_6Hg_2 = 484$ g ist + 144,6 Cal. *Tr.*

Th. Seliwanow. Beitrag zur Kenntniſs der gemischten Anhydride der unterchlorigen Säure und analoger Säuren.* V. Anorganische Halogenstickstoffe [2]). — Verfasser weist zunächst darauf hin, daſs entgegen der Annahme von Szuhay (JB. f. 1893, S. 344) bei der Einwirkung von Jod auf Ammoniak Jodstickstoff und Jodammonium nicht die einzigen Reactionsproducte sind, sondern daſs in der ersten Phase der Reaction, wie Schönbein schon vermuthete, Jodammonium und unterjodigsaures Ammon entstehen. Die unterjodige Säure weist Verfasser mit Jodkaliumlösung nach.

[1]) Ann. chim. phys. [7] 2, 339—351; Bull. soc. chim. [3] 11, 744—748. — [2]) Ber. 27, 1012—1019.

Letztere ist ein treffliches Reagens auf die genannte Säure, indem selbst bei Anwesenheit von Alkali freies Jod ausgeschieden wird. $KJ + JOH = KOH + J_2$. Verfasser hat nun diese Reaction benutzt, um den Bildungsvorgang beim Jodstickstoff näher zu untersuchen. Starke Jodlösung und Ammoniak geben momentan Jodstickstoff. Fügt man aber eine verdünnte Jodlösung zu Ammoniak, so resultirt anfangs eine durchsichtige Lösung, die Jodammon und unterjodige Säure enthält, deren Bildung nach folgender Gleichung stattfindet: $NH_3 + H_2O + J_2 = NH_4J + JOH$. Wird der Jodzusatz vergröfsert, so trübt sich die ursprünglich klare Lösung unter Abscheidung von Jodstickstoff. Wenn Jodstickstoff sich abscheidet, so nimmt die Menge der unterjodigen Säure ab, ein Beweis dafür, dafs der Jodstickstoff sich auf Kosten der letzteren bildet. Die Bildung der verschiedenen Jodstickstoffe läfst sich durch nachstehende Gleichungen zum Ausdruck bringen:

$$2NH_3 + 3JOH = NH_3NJ_3 + 3H_2O$$
$$NH_3 + 2JOH = NHJ_2 + 2H_2O$$
$$NH_3 + 3JOH = NJ_3 + 3H_2O.$$

Auf die Bildung des Jodstickstoffs ist nicht die Menge des Jods allein, sondern auch die Concentration der Lösung, sowie die Temperatur von Einflufs. Jodstickstoff löst sich ferner allmählich in einem grofsen Ueberschufs von Ammoniak und die klare Flüssigkeit enthält unterjodige Säure. Für den Zerfall der Jodstickstoffe unter dem Einflusse des Wassers in Ammoniak und unterjodige Säure sprechen einige längst bekannte Thatsachen, die man entschieden nicht dem Jodstickstoff, sondern der unterjodigen Säure zuschreiben mufs, so z. B. die Bildung von Monochlorjod bei der Einwirkung von Salzsäure, das Ausscheiden von Sauerstoff bei der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd etc. Aus den folgenden Gleichungen werden derartige Processe verständlich:

$$NJ_3 + 3H_2O = NH_3 + 3JOH$$
$$3JOH + 3HCl = 3H_2O + 3JCl.$$

Wird beim Zersetzen des Jodstickstoffs durch Wasser neben Ammoniak unterjodige Säure gebildet, so mufs die bei Einwirkung der Jodstickstoffe auf eine neutrale Jodkaliumlösung beim Zerfall gebildete unterjodige Säure mit Jodkalium Jod und Aetzkali geben, es müssen also dann Ammoniak, Jod und Aetzkali entstehen, eine Annahme, die sich als richtig erwiesen hat. Wie Verfasser schon früher nachgewiesen hat, ist die unterjodige Säure nicht sehr beständig und zerfällt in Jod und Jodsäure: $5JOH = 2J_2 + JO_2OH + 2H_2O$. Erfolgt nun der Zerfall der Jod-

stickstoffe in saurer Lösung, so wird das Ammoniak neutralisirt und auf 1 Mol. Jodsäure müssen 4 At. Jod erhalten werden. Unter Einhaltung besonderer Versuchsbedingungen gelang es Verfasser, hierfür den analytischen Beweis zu erbringen. Die Jodstickstoffe werden daher aus Ammoniak und unterjodiger Säure gebildet und zerfallen bei der Zersetzung wieder in diese Körper. Verfasser hält die Jodstickstoffe für Amide der unterjodigen Säure und schlägt folgende Nomenclatur vor: *Sesquijodylamid*, ($NH_3 . NJ_3$), *Dijodylamid*, (NHJ_2), und *Trijodylamid*, (NJ_3). *Chlorstickstoff.* Wie Gattermann nachgewiesen hat, giebt es Chlorstickstoffe, die einen geringeren Gehalt an Chlor als NCl_3 besitzen. Wenn analog den Jodstickstoffen die Chlorstickstoffe als Amide der unterchlorigen Säure dann anzusehen sein müssen, so erklären sich gewisse Reactionen des Chlorstickstoffs hieraus, z. B. die leichte Reducirbarkeit desselben durch schwache Reductionsmittel und die Bildung von Ammoniak und Chlor bei Einwirkung von Chlorwasserstoff. Wie bekannt, kann man auch Chlorstickstoff aus unterchloriger Säure und Ammonsalzen darstellen, doch tritt eine Grenze bei diesem Processe ein, da die Reaction der Chlorstickstoffbildung umkehrbar ist, d. h. zwei Reactionen Hand in Hand gehen:

$$NH_3 + 3ClOH = NCl_3 + 3H_2O$$
$$NCl_3 + 3H_2O = NH_3 + 3ClOH.$$

Bei der Einwirkung von Salzsäure auf Chlorstickstoff entwickelt sich Chlor, nimmt man anstatt Salzsäure Schwefelsäure, so geht der Chlorstickstoff nur in geringer Menge in Lösung. Versetzt man schliefslich den unter, mit Schwefelsäure angesäuertem, Wasser befindlichen Chlorstickstoff mit einer concentrirten Succinimidlösung, so löst sich der Chlorstickstoff vollkommen auf. Nimmt man diese Reaction unter Abkühlung vor, so verbindet sich die unterchlorige Säure mit Succinimid zu *Chlorylsuccinimid*,

$$C_2H_4{<}{}^{CO}_{CO}{>}NCl,$$

dem gemischten Anhydrid der unterchlorigen Säure. Dafs in dem Chlorstickstoff ein Amid der unterchlorigen Säure vorliegt, bestätigt die Einwirkung von Jod bezw. Jodkalium auf Chlorstickstoff. *Tr.*

C. A. Lobry de Bruyn. Beständigkeit und Darstellung des freien Hydroxylamins [1]). — Hinsichtlich der Beständigkeit des vom

[1]) Ber. 27, 967—970.

Verfasser dargestellten freien Hydroxylamins enthält die Arbeit folgende Angaben: Bei niedriger Temperatur bis zu + 15° ist das freie Hydroxylamin ziemlich beständig, bei Temperaturen von 20 bis 30° nimmt die Beständigkeit mehr und mehr ab. Eine langsam fortschreitende Selbstzersetzung unter Entwickelung von Stickstoff und Stickoxydul tritt sowohl bei festem als auch geschmolzenem Hydroxylamin ein. Auch Aufbewahren des Präparates im Dunkeln verhindert die Zersetzung nicht, da auch die Alkalinität des Glases Einfluſs auf die Beständigkeit des Hydroxylamins hat. Bezüglich der Ausbeute bei der Darstellung des freien Hydroxylamins betont Verfasser, indem er auf die Abhandlung von Brühl (JB. f. 1893, S. 335, 918) Bezug nimmt, daſs beim Arbeiten im Kleinen bessere Ausbeuten erzielt werden. Ferner sei eine Speisung des Kühlers mit Eiswasser nicht rathsam, da bei Darstellung des Präparates in gröſseren Quantitäten sonst leicht eine Verstopfung des Kühlrohres eintritt. Um bei Versuchen mit freiem Hydroxylamin sich vor Explosionen, die zuweilen vorkommen können, zu schützen, operirte Verfasser zwischen zwei dicken Fensterscheiben und benutzte zu jedem Versuche immer nur einige Tropfen des geschmolzenen Körpers. *Tr.*

J. W. Brühl. Notiz, betreffend Darstellung von freiem Hydroxylamin [1]). — Um über die Darstellung des freien Hydroxylamins in gröſseren Mengen nicht falsche Ansichten aufkommen zu lassen, betont Verfasser, Bezug nehmend auf die vorstehende Arbeit von Lobry de Bruyn, daſs einer Bereitung von Hunderten von Grammen von Hydroxylamin in einer Operation nach dem vom Verfasser beschriebenen Verfahren (JB. f. 1893, S. 335, 918) nichts im Wege steht. *Tr.*

Woldemar Feldt. Ueber Verbindungen des Hydroxylamins mit einigen Metallsalzen [2]). — Verfasser verwendete zu seinen Versuchen freies Hydroxylamin in wässeriger sowohl wie alkoholischer Lösung. Die erstere wurde aus Hydroxylaminsulfat und Barytlauge, die letztere durch Umsetzen einer ganz concentrirten wässerigen Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat mit einer alkoholischen Lösung von Natriumalkoholat bereitet. Bringt man zu einer erhitzten weingeistigen Lösung von 1 Mol. Kobaltchlorür, die sich in einem mit Wasserstoff gefüllten Kolben befindet, 4 Mol. Hydroxylaminchlorhydrat unter Hindurchleiten von Wasserstoff einige Cubikcentimeter alkoholisches Hydroxylamin, so scheidet sich nach einiger Zeit ein Körper von der Formel $CoCl_2 . 2NH_3O$

[1]) Ber. 27, 1347. — [2]) Daselbst, S. 401—406.

in rosa Krystallnadeln ab. Durch weiteren Zusatz von Hydroxylamin ist es möglich, alles Kobalt in die erwähnte Verbindung überzuführen. An der Luft, besonders bei directem Sonnenlicht, wird die Verbindung dunkel gefärbt, unter Entwickelung von salpetriger Säure. In analoger Weise bildet sich die Verbindung $CoSO_4 . NH_3O + 2H_2O$, die im Aussehen der oben erwähnten Verbindung gleicht, nur mufs man die Componenten in wässeriger Lösung auf einander reagiren lassen. Dieses Salz ist etwas beständiger als das Chlorid. In wässeriger oder alkoholischer Lösung setzen sich Kobaltchlorür und freies Hydroxylamin zu einem rosafarbenen Körper um, der in Folge von Sauerstoffaufnahme dunkelbraun wird und in die Verbindung $CoOCl . 2NH_3O$ übergeht. Wird genanntes Product in stark abgekühltem Alkohol suspendirt und hierzu tropfenweise gekühlte alkoholische Salzsäure gefügt, so erhält man eine dunkelgrüne Lösung, die beim mehrstündigen Verweilen in der Kältemischung gelbe Krystalle ausscheidet. Aus salzsäurehaltigem Wasser gewinnt man diesen Körper in wohlausgebildeten gelben bis bronzefarbigen Krystallen von der Zusammensetzung $CoCl_3 . 6NH_3O$, die sich mit Ammoniumoxalat zu der Verbindung $Co_2(C_2O_4)_3 . 12NH_3O$ umsetzen. Eine Verbindung von der Formel $MnCl_2 . 2NH_3O$ resultirt, wenn eine erhitzte wässerige Lösung von 4 Mol. Manganchlorür und 1 Mol. Hydroxylaminchlorhydrat nach und nach mit etwas weniger als der berechneten Menge alkoholischen Hydroxylamins versetzt wird und zu der erkalteten Flüssigkeit etwas Alkohol gefügt wird. In analoger Weise entsteht der Körper $MnSO_4 . NH_3O + 2H_2O$, der ein weifses wasserunlösliches Pulver darstellt. Mit Kupfer- und Quecksilbersalzen lieferte Hydroxylamin keine fafsbaren Producte. Das Hydroxylamin wurde in den angeführten Verbindungen mittelst Fehling'scher Lösung bestimmt. *Tr.*

S. Tanatar. Ueber die Reaction zwischen salzsaurem Hydroxylamin und Natriumnitrit[1]). — Als Berichtigung zu seiner über diesen Gegenstand im J. russ. phys.-chem. Ges. (vergl. Ber. **26**, R. 764) erschienenen vorläufigen Mittheilung theilt Verfasser mit, dafs, wenn man die sauer reagirende Lösung von salzsaurem Hydroxylamin erst neutralisirt, sie nicht mit Natriumnitritlösung reagirt. Auch bleibt die starke Reaction zwischen festem Hydroxylaminchlorhydrat und Natriumnitrit aus, wenn eines von diesen Salzen mit Kalk, Magnesia oder Zinkoxyd gemischt ist. *Tr.*

---

[1]) Ber. **27**, 187.

Johannes Thiele und Arthur Lachmann. Ueber das Nitramid[1]). — Wird eine wässerige concentrirte Lösung von Nitrourethan oder einem seiner Salze mit stark überschüssiger, concentrirter, methylalkoholischer Kalilösung versetzt, so erhält man nach kurzem Stehen in Eis *nitrocarbaminsaures Kalium*, $NO_2NK.COOK$, in schönen Blättern, die beim Lösen in Wasser in Kaliumcarbonat und Stickoxydul zerfallen. Bringt man jedoch das Kaliumsalz in ein Gemisch von Eis und überschüssiger Schwefelsäure, so zerfällt die freigemachte Nitrocarbaminsäure in *Nitramid*, $N_2O_2H_2 = NH_2.NO_2$, und Kohlensäure. Der mit Ammoniumsulfat gesättigten Lösung entzieht man das Nitramid durch anhaltendes Ausäthern. Nach dem Abdunsten des Aethers hinterbleibt das Nitramid in wasserhellen Prismen. Durch Lösen in Aether und Ausfällen mit Ligroin gewinnt man den Körper in Blättern, die bei 72° unter Zersetzung schmelzen. Die wässerige Lösung reagirt stark sauer. Das Nitramid ist äufserst zersetzlich, bei Zimmertemperatur auch schon etwas flüchtig. Festes Nitramid verpufft mit Aetzlauge unter Feuererscheinung. *Tr.*

Watson Smith und W. Elmore. Verfahren zur Darstellung von Stickstoffoxydul[2]). — Das Patent besteht darin, dafs man ca. 17 Thle. Natronsalpeter oder ca. 20 Thle. Kalisalpeter mit 13 bis 14 Thln. schwefelsaurem Ammon in trockenem Zustande mischt und diese Mischung erhitzt und zwar anfänglich bis zu einer Temperatur von 230 bis 240°, bei welcher die Gasentwickelung beginnt, keinesfalls sollte aber in der ersten Zeit die Temperatur 250° überschreiten. Gegen Ende des Erhitzungsprocesses kann man schliefslich die Temperatur bis 300° steigern. Sowohl das Erhitzungsgefäfs als auch die Leitung, durch welche das Gas abgeführt wird, müssen so eingerichtet sein, dafs zufällig aus dem Gase niedergeschlagene Feuchtigkeit nicht wieder mit den erhitzten Salzen in Berührung kommt. Das Gas wird zweckmäfsig abgekühlt und durch Leiten durch schwache Säuren und verdünnte alkalische Lösungen von mit übergegangenen alkalischen oder sauren Bestandtheilen befreit. *Tr.*

Julius Thilo. Die Fabrikation und Compression des Stickoxyduls[3]). — Zur Darstellung des Stickoxyduls erhitzt man 16 bis 18 kg Ammoniumnitrat in 30 Liter fassenden Retorten. Grofse Mengen auf einmal anzuwenden beim Grofsbetrieb, ist nicht rathsam. Um das Gas von etwaigem Chlor, Salzsäure und höheren

---

[1]) Ber. 27, 1909—1910. — [2]) D. R.-P. Nr. 71279. — [3]) Chemikerzeit. 18, 532.

Stickoxyden zu reinigen, läfst man es drei Waschflaschen passiren, von denen die eine mit Wasser, die zweite mit Eisenvitriollösung und die dritte mit Natronlauge beschickt ist. Zur Bereitung des Stickoxyduls eignet sich nur ein ganz reines Nitrat, wie es sich im Handel nur selten findet. Die meisten Handelssalze geben ein Gas, das so stark durch Dämpfe von Ammoniaksalzen verunreinigt ist, dafs die Verflüssigung unmöglich gemacht wird. Nach dem Passiren der Waschflaschen tritt das Gas in einen mit Eis gekühlten Behälter, wird somit von mitgerissenem Wasserdampf befreit und schliefslich im Gasometer gesammelt. Aus dem Gasometer wird das Gas mittelst zweier Compressionspumpen, die bis höchstens 16 Atm. arbeiten, in ein ca. 6 Liter haltendes, auf 250 Atm. geprüftes Rohr gedrückt. Das Rohr ist mit einem Kupfermantel umgeben und in diesen tritt die aus schwefliger Säure mit etwas Kohlensäure zusammengesetzte Kühlflüssigkeit (Flüssigkeit Pictet). Auch zwischen dem Gasometer und dem Saugcylinder der ersten Maschine ist ein ähnlicher Refrigerator eingeschaltet, um bei einer Abkühlung von — 20° die letzten Spuren seines Feuchtigkeitsgehaltes dem Gase zu entziehen. Da die Kälteflüssigkeit eine Temperatur von mindestens — 60 bis — 70° constant hält, so genügt zur Verflüssigung des Gases ein Druck von 12 bis 14 Atm. *Tr.*

P. Villard. Physikalische Eigenschaften des reinen Stickoxyduls [1]). — Um reines Gas zu gewinnen, entwickelt es Verfasser entweder aus seinem bei 0° beständigen Hydrat oder man rectificirt das in einem eisernen Recipienten verflüssigte Gas. Von dem Dampf und der Flüssigkeit hat Verfasser die Dichten von 0 bis 36,3° bestimmt. Die kritische Temperatur wurde bei 38,8° ermittelt, der kritische Druck zu 77,5 Atm. *Tr.*

P. Villard. Zusammensetzung und Bildungswärme des Hydrats des Stickoxyduls [2]). — Diese schon früher beschriebene Verbindung stellt Verfasser dar, indem er flüssiges Stickoxydul mit einer bekannten Menge Wasser bei Gegenwart von Quecksilber im zugeschmolzenen Rohre längere Zeit in Eis stehen läfst, dann bei 0° das Rohr öffnet. Das nicht gebundene Gas entweicht dann, während das Hydrat keine merkbare Zersetzung erfährt. Man erwärmt schliefslich und mifst das erhaltene Gas. Der Versuch zeigte, dafs Wasser mehr als das 200 fache seines Volumens an Stickoxydul abgiebt. Es scheint das Hydrat der Formel N_2O, $6\,H_2O$ zu entsprechen. Die thermochemische Untersuchung dieser

[1]) Compt. rend. **118**, 1096—1099. — [2]) Daselbst, S. 646—649.

Verbindung wurde in dem Calorimeter von Bunsen ausgeführt. Die Bestimmungen ergaben 77,84 und 77,76 kleine Calorien, bezogen auf 1 g Wasser. Die Lösungswärme ergab 57,5 Cal. und die Bildungswärme 139 Cal. Die letzte Zahl ist annähernd gleich der Summe der beiden vorhergehenden. Die Krystalle sind ohne Einflufs auf das polarisirte Licht und scheinen dem regulären System anzugehören. *Tr.*

F. Emich. Ueber die Einwirkung des Stickoxydes auf einige Metalle bei höherer Temperatur [1]). — Da aufser Verfasser sich auch Sabatier und Senderens gleichzeitig mit diesem Gegenstande befafst hatten, so bringt er in dieser Arbeit nur diejenigen Versuche, welche von genannten Autoren nicht oder mit anderem Erfolge ausgeführt worden sind. Die Einwirkung des Stickoxydes geschah auf die möglichst fein vertheilten Metalle bei oder unter der beginnenden Glühhitze. Kupfer reducirt das Stickoxyd quantitativ zu Oxydul. Leitet man Stickoxyd bei Rothgluth über reinsten Zinkstaub, so giebt das aus dem Rohr austretende Gas mit Luft keine braunen Dämpfe mehr, das graue Product (ZnO) enthielt eine Spur Stickstoff als Nitrid. Bei Cadmium entstehen die beiden Modificationen von Cadmiumoxyd. Chrom scheint nur sehr schwer von Stickoxyd verändert zu werden, bei wiederholtem Erhitzen bildet sich offenbar Chromoxyd. Molybdän liefert beim Erhitzen im Stickoxydstrome, je nach der Dauer des Erhitzens, Dioxyd, Sesquioxyd, Mo_5O_{12}, und schliefslich Trioxyd. Wolfram bildet gelbes Wolframtrioxyd, Uran verbrennt in Stickoxydgas beim Erhitzen mit blendender Lichterscheinung zu Uranuranat, U_3O_8. Eisen in fein zertheiltem Zustande entzündet sich sehr leicht im Stickoxydgas unter Bildung von Eisenoxyd, Fe_2O_3, während das oxydirte Eisen stets geringe Mengen von Stickstoff enthält. Kobaltmetall wird im Stickoxydstrome schon bei mäfsiger Temperatur entzündet und liefert Oxyduloxyd, Co_3O_4. *Tr.*

G. Lunge und G. Porschnew. Zur Kenntnifs des Stickstofftrioxyds [Salpetrigsäureanhydrids] [2]). — Diese Arbeit ist auf Veranlassung von Lunge von Porschnew selbstständig ausgeführt und sollte die Frage zur Entscheidung bringen, ob die Verbindung N_2O_3 im Gaszustande existire. Die vorliegende Arbeit stellt nun endgültig fest, dafs das Stickstofftrioxyd allerdings ein chemisches Individuum ist, das aber nur unter $-21°$ beständig ist. Oberhalb dieser Temperatur fängt es noch im flüssigen Zu-

---

[1]) Monatsh. Chem. **15**, 375—390. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. **7**, 209—249.

stande an, sich zu dissociiren und beim Uebergange aus dem flüssigen in den dampfförmigen Zustand tritt diese Dissociation (in NO, NO_2 bezw. N_2O_4) so gut wie vollständig ein. Lunge giebt dann auch eine Erklärung für den Bleikammerprocefs, bei dem ein Gemenge von 1 Mol. NO_2 und 1 Mol. NO in chemischer Beziehung genau so wirkt wie die Verbindung N_2O_3. In dem zweiten Theile der Arbeit berichtet Porschnew nach einer historischen Einleitung zunächst über die Bereitung der Ausgangsmaterialien (O, NO, CO_2, N_2O_3, N_2O_4), sowie über analytische Methoden. Der nächste Theil der Arbeit behandelt die Einwirkung von Sauerstoffgas auf überschüssiges Stickoxydgas. Dann folgt das Verhalten des Gemisches von Stickoxyd und Peroxyd zur Schwefelsäure, sowie Reduction einer salpetersäurehaltigen Nitrose durch NO-Gas und hierauf Versuche mit verdampfender N_2O_3 und überschüssigem Sauerstoff. Im Anschlufs an diese Theile der Arbeit folgen die sogenannten Hasenbach'schen Versuche, deren Kern in den abweichenden Eigenschaften eines Gemenges von Peroxyd und Oxyd vor und nach dem Erhitzen liegt. Der zweite Theil der Hasenbach'schen Versuche befafst sich mit der Löslichkeit des Stickoxydes in flüssigem Peroxyd (N_2O_4). Den Schlufs der Arbeit bildet die Dampfdichtebestimmung des N_2O_3. Die Ergebnisse dieser sehr umfangreichen Arbeit sind kurz zusammengefafst folgende: 1. NO_2 und NO verbinden sich gar nicht, oder nur in einem sehr geringen Mafse zwischen den Temperaturen $+27,3$ und 100°. 2. NO und N_2O_4 verbinden sich bei -21° so gut wie quantitativ (98,3 Proc.) zu einem chemischen Individuum, dem Salpetrigsäureanhydrid. Dasselbe ist beständig unter dieser Temperatur bei gewöhnlichem Drucke, die Zersetzung fängt dagegen schon in flüssigem Zustande über der Temperatur von -21° an. 3. Producte der Einwirkung von Sauerstoff auf überschüssiges NO-Gas (wobei sich gasförmiges N_2O_3 bilden sollte) verhalten sich gegen Schwefelsäure identisch mit einem Gemisch von NO und Peroxyd. 4. Dämpfe des flüssigen N_2O_3 sind der Einwirkung von überschüssigem Sauerstoff gegenüber nicht stabil, sie verwandeln sich vielmehr vollständig zu Peroxyd. 5. Der Dampf von flüssigem N_2O_3 nimmt dasselbe Volumen ein wie das Gemisch von NO und Peroxyd, aus dem es entstanden. *Tr.*

W. Ramsay. Die Nichtexistenz des gasförmigen Salpetrigsäureanhydrids [1]. — Im Anschlufs an eine Arbeit von Lunge und Porschnew (vorstehendes Referat) betont Verfasser, dafs

[1]) Chem. News 70, 187.

genannte Forscher jetzt gleichfalls seiner schon früher ausgesprochenen Anschauung beitreten, dafs Salpetrigsäureanhydrid in gasförmigem Zustande nicht existenzfähig ist, sondern dafs es nur bei niederer Temperatur beständig ist. Bei Temperaturen über — 21° tritt Zersetzung ein. Hiermit ist die seiner Zeit von Lunge früher gemachte Angabe von ihm selbst widerlegt und die Streitfrage erledigt. *Tr.*

B. Liljensztern und L. Marchlewski. Zur Kenntnifs der salpetrigen Säure in Lösungen von Salpetersäure[1]. — Nach früheren Versuchen ist bewiesen, dafs rothbraune Salpetersäure von hoher Concentration nur N_2O_4 enthält, und dafs die grünen und blauen Säuren nur Gemische von Salpetersäure, Wasser, N_2O_4, und salpetriger Säure bezw. Salpetersäure, Wasser und salpetriger Säure sein können. Von Montemartini ist nun die Grenze für die Existenzfähigkeit des Stickstoffperoxydes in verdünnter Salpetersäure zu 30 Proc. HNO_3 ermittelt worden. Danach müfste eine Säure mit 70 Proc. Wasser auf Stickstoffperoxyd nicht zersetzend im Sinne der Bildung von salpetriger Säure wirken können und salpetrige Säure in Säuren mit über 30 Proc. HNO_3 im Sinne der Gleichung $HNO_2 + HNO_3 = 2NO_2 + H_2O$ zersetzt werden. Verfasser zeigen nun, dafs, entgegen der Annahme von Montemartini, sogar Säuren, die über 60 Proc. HNO_3 enthalten, salpetrige Säure neben Untersalpetersäure enthalten können. Verfasser brauchten zu diesen Versuchen eine Säure, die sie durch Vermischen von HNO_3 (1,3973) mit flüssigem Stickstoffperoxyd herstellten. Dieselbe war grün gefärbt, hatte das spec. Gew. 1,40594, enthielt 61,85 Proc. HNO_3 und 4,07 Proc. als N_2O_4 berechneter niederer Oxydationsstufen des Stickstoffs. Die muthmafsliche Zusammensetzung müfste Salpetersäure + Wasser + N_2O_3 + N_2O_4 sein. Durch diese Säure wurde nun ein absolut reiner Kohlensäurestrom geleitet; dieser trat, mit den Stickoxyden belastet, in eine mit Bimssteinstücken ausgefüllte $^1/_2$ m lange Röhre, sodann in drei mit concentrirter Schwefelsäure gefüllte Waschflaschen und schliefslich in eine mit angesäuertem $^1/_2$-Normal-Kaliumpermanganat gefüllte Zehnkugelabsorptionsröhre. 1. NO_2 wird absorbirt unter Bildung von Nitrosylschwefelsäure und Salpetersäure. 2. NO bei Anwesenheit von NO_2 mufs Nitrosylschwefelsäure liefern. 3. N_2O_3 wird gleichfalls Nitrosylschwefelsäure bilden. Ist ein Ueberschufs von NO vorhanden, so mufs bei der Analyse der erhaltenen Nitrose das Verhältnifs des Ge-

[1] Zeitschr. anorg. Chem. 5, 288—292.

sammtstickstoffs zum N_2O_3-Stickstoff gleich 1 sich ergeben und das vorgelegte Kaliumpermanganat mufs theilweise reducirt werden. Ist NO nicht in solcher Menge vorhanden, dafs es sämmtliche NO_2 in Nitrosylschwefelsäure überführen kann, so mufs das erwähnte Verhältnifs gröfser als 1 sein. Der Versuch ergab 1,324. Enthielte die Säure nur N_2O_4 neben Wasser, so müfste das Verhältnifs 2 sein. Es geht also hieraus hervor, dafs salpetrige Säure zugegen war. *Tr.*

H. N. Warren. Neue Methode der Darstellung von Nitriten[1]). — Ammoniumnitrit bildet sich, wenn man Ammoniak und Luft über erwärmten platinirten Asbest leitet. Um einen sehr wirksamen Asbest zu erhalten, verfuhr Verfasser wie folgt: Die Lösung von Platin in Königswasser wird eingedunstet und das resultirende Platinchlorid auf ca. 200° erhitzt. Alsdann kocht man den Rückstand mit Natriumcarbonat in geringem Ueberschufs und löst das gebildete Platinhydrat in Oxalsäure. Die Lösung wird schliefslich concentrirt, der Asbest damit getränkt, dann getrocknet und geglüht. Der so zubereitete Asbest enthielt dann 12 Proc. Platin. Bringt man solchen Asbest in ein Verbrennungsrohr und leitet gleichzeitig Ammoniakgas und Luft durch, während man zur Einleitung der Reaction mittelst eines Bunsenbrenners das äufserste Ende des Rohres erhitzt, so bilden sich dicke Nebel von Ammoniumnitrit und zuweilen kann der Asbest der ganzen Länge nach sich intensiv erhitzen. Leitet man das Ammoniumnitrit in eine Aetznatronlösung, so wird eine äquivalente Menge von Natriumnitrit sich bilden. *Tr.*

S. P. L. Sörensen. Kritische Präparatenstudien. Darstellung von Ammoniumnitrit[2]). — Verfasser giebt zunächst eine Uebersicht über die verschiedenen, in der Literatur beschriebenen Methoden zur Darstellung von Ammoniumnitrit und schliefst hieran das Verfahren, dessen er sich zur Gewinnung dieses Salzes bediente. Zu diesem Zwecke leitete er Stickstofftrioxyd, das er aus Arsenigsäureanhydrid und Salpetersäure entwickelte, erst durch einen Rückflufskühler, dann durch eine Woulff'sche Flasche und schliefslich durch einen hohen Cylinder, der mit kohlensaurem Ammon beschickt ist. Flasche und Cylinder werden mit Eiswasser gekühlt und überzeugt man sich an einer hinter dem Cylinder eingeschalteten Flasche, dafs Stickoxyd immer im Ueberschufs vorhanden ist. Das kohlensaure Ammon zerfliefst allmählich durch das bei dem Processe gebildete Wasser, jedoch reicht das letztere

[1]) Pharm. J. Transact. 53, 798. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. 7, 33—40.

nicht aus, alles Ammoniumnitrit bei dieser Temperatur aufzulösen. Zu der halbflüssigen Masse giebt man absoluten Alkohol, filtrirt nach einstündigem Stehen und scheidet aus der mit Eiswasser gekühlten Lösung durch Zusatz von Aether in Antheilen das Ammoniumnitrit ab. Das abgesaugte und abgepreſste Salz wird durch kurzes Verweilen über concentrirter Schwefelsäure von der letzten Spur Aether befreit. Auch aus dem Rückstande, der beim Abfiltriren der mit Alkohol versetzten halbflüssigen Masse zurückbleibt und der vorwiegend aus Ammoniumcarbonat besteht, läſst sich durch Behandlung mit Weingeist von 96 Proc. und Fällung der Lösung mit Aether noch weiteres Salz gewinnen. Zum Vergleich mit dieser Fällungsmethode hat Verfasser auch Ammoniumnitritlösungen unter verschiedenen Bedingungen verdunstet. Ganz abgesehen von dem Zeitaufwand liefert diese Art der Abscheidung des festen Salzes keine besseren Resultate. Das feste Ammoniumnitrit bildet eine undeutliche, krystallinische Masse, bei langsamer Ausscheidung federförmige Krystalle oder schöne Nadeln. Das Salz ist in Wasser unter Wärmeabsorption leicht löslich, an gewöhnlicher Luft zerflieſst es. Am besten läſst es sich im Vacuum über gebranntem Kalk aufbewahren. *Tr.*

M. Mendelsohn. Ueber die Zerlegbarkeit der Nitrite durch Hydroxylamin [1]). — Nach Emmerich soll das Wesen der Choleraerkrankung in einer Nitritvergiftung, einer Intoxication des Organismus mit salpetriger Säure bestehen. Er nimmt an, daſs die Kommabacillen bei ihrem ausgesprochenen Reactionsvermögen innerhalb des Darmes aus den Nitraten, welche mit der Nahrung und in erster Linie mit dem Wasser eingeführt werden, diese salpetrige Säure bilden. Sollte diese Ansicht von Emmerich sich bestätigen, so dürfte für die Therapie in dem Hydroxylamin vielleicht nach Ansicht des Verfassers ein Stoff vorliegen, um die salpetrige Säure zu zerlegen: $NH_2OH + NOOH = 2H_2O + N_2O$. Es wäre nicht unmöglich, daſs sich die gegenseitige Bindung dieser Stoffe auch im Blute ermöglichen läſst. Versuche, die an Thieren angestellt sind, lehren, daſs, wenn man beide Stoffe per anum einführt in Dosen, von denen jede für sich tödtlich wirken müſste, das Thier am Leben bleibt. *Tr.*

A. Hantzsch. Ueber die Salze der stickoxydschwefligen Säure [2]). — Verfasser sucht mit dieser Arbeit zwei Fragen zu entscheiden: erstens die Frage nach der Constitution der stickoxydschwefligen Säure im Allgemeinen und dann die Frage nach

[1]) Deutsche med. Wochenschr. 19, 995—996. — [2]) Ber. 27, 3264—327

der Existenz und der Natur der isomeren Salze dieser Säure. Für die Bildung des stickoxydschwefligsauren Kaliums nimmt Verfasser folgende Gleichung an:

$$O\left<\begin{matrix}N\\N\end{matrix}\right>O + \begin{matrix}K\\|\\SO_3K\end{matrix} = O\left<\begin{matrix}N.OK\\|\\N.SO_3K\end{matrix}\right.$$

Mit dieser Formel lassen sich weiterhin alle Eigenschaften und Umsetzungen der stickoxydschwefligsauren Salze besser in Einklang bringen als mit irgend einer anderen Formel, wie sie z. B. von Michaelis und auch von Raschig aufgestellt sind. Die Frage nach den beiden isomeren Kaliumsalzen konnte Verfasser nicht entscheiden, da es wohl gelang, das von Raschig beschriebene, nicht aber das von Pelouze entdeckte Salz darzustellen. In dem experimentellen Theile der Arbeit beschreibt Verfasser die Einzelheiten der Darstellung des stickoxydschwefligsauren Kaliums, das er durch Einwirkung von Stickoxyd auf eine alkalische Lösung von Kaliumsulfit darstellte und das dem von Raschig beschriebenen entspricht. Das stickoxydschwefligsaure Kalium, $K_2N_2SO_5$, bildet schön glänzende Krystalle, die sehr zersetzlich sind. Aufser dem erwähnten, bereits bekannten Salze wurden noch dargestellt: *Baryum-Kaliumsalz*, $K.ba.SN_2O_5$. Sandiges Pulver. *Silber-Kaliumsalz*, $KAgSN_2O_5$, bildet sich, wenn man die berechnete Menge Silbernitratlösung zu einer unter 0° abgekühlten Lösung des Kaliumsalzes giebt, als weifser Niederschlag. In wässeriger Lösung wird es leicht zerlegt gemäfs der Gleichung $KAgSN_2O_5 + H_2O = KAgSO_4 + N_2O$, bei Ausschlufs von Wasser zerfällt es in Stickoxyd und Sulfit, $KAgSN_2O_5 = KAgSO_3 + 2NO$. Dieser Zerfall tritt beispielsweise ein, wenn man das Salz mit einem warmen Glasstabe berührt oder auf 85° erwärmt. *Tr.*

A. Gurcman. Zur Kenntnifs der Elektrolyse der Nitrosylschwefelsäure in schwefelsaurer Lösung [1]). — Verfasser hat in einem besonderen Apparate zwei verschiedene Lösungen von Nitrosylschwefelsäure, von denen die eine durch Behandlung einer Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,837 mit N_2O_3-Gasen, die andere einer solchen vom spec. Gew. 1,65 hergestellt war, der Elektrolyse unterworfen. Der Strom hatte eine Spannung von 4 Volt und eine Stärke von 0,1 Amp. Bei der Elektrolyse der Nitrosylschwefelsäure, die aus der Schwefelsäure 1,837 gewonnen war, entstanden am negativen Pole Stickoxyd, Wasserstoff, Stickstoff

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 7, 161—165.

und Stickoxydul, am positiven Pole Sauerstoff. Anfangs scheidet sich das Gas am positiven Pole schneller ab, als am negativen, später wird es umgekehrt. Die Flüssigkeit färbt sich hierbei violett, es bildet sich wahrscheinlich die Verbindung von Stickoxyd und Nitrosylschwefelsäure resp. Salpetrigsäure; nach 40 stündiger Einwirkung nimmt die Gasabscheidung am negativen Pole ab und die Flüssigkeit wird milchig trübe. Mit der Dauer der Elektrolyse nimmt die Menge des Stickoxydes ab, während die Menge des Wasserstoffs resp. Stickstoffs und Stickoxyduls zunimmt. Als am negativen Pole die Menge des Stickoxydes nur noch minimal war, ergab die Analyse der rückständigen Säure, dafs in der Lösung noch fast reine Nitrosylschwefelsäure enthalten war. Diese auffallende Thatsache erklärt Verfasser wie folgt: Die positiven Ionen der Nitrosylschwefelsäure, die Gruppe NO und H, werden durch den Strom an den negativen Pol geführt und entweichen hier gasförmig; SO_4 wandert zum positiven Pol, spaltet sich hier in (O) und (SO_3), die Schwefelsäure regenerirt. Der Sauerstoff oxydirt dabei einen Theil der Nitrosylschwefelsäure zu Salpetersäure und in Folge dessen wirkt nun ein Theil des NO reducirend auf diese und salpetrige Säure regenerirt wieder Nitrosylschwefelsäure. Erwähnt sei noch, dafs in der rückständigen Nitrose weder Ammoniak noch Hydroxylamin enthalten war. Bei der Elektrolyse der Nitrosylschwefelsäure, die aus der Schwefelsäure (1,65) erhalten war, wird auch mit der Dauer der Elektrolyse die Menge des (NO) stets geringer, während am positiven Pole fast reiner Sauerstoff entsteht. Die rückständige Säure enthielt keine salpetrige Säure mehr; das abgeschiedene NO bei dieser Nitrose war also nicht im Stande, in seiner reducirenden Wirkung mit dem oxydirenden Einflufs des Sauerstoffs Schritt zu halten. *Tr.*

Edward Divers und Tamemasa Haga. Oximidosulfonate oder Sulfazotate[1]). — Im Anschlufs an die Arbeiten von Fremy und vor allem von Raschig haben sich die Verfasser mit der Darstellung und Untersuchung der *Oximidosulfonate* oder *Sulfazotate* befafst. *Neutrales Kaliumoximidosulfonat* bildet sich neben Nitrilsulfonat, wenn man auf 2 Mol. Kaliumnitrit etwas mehr als 3 Mol. Kaliummetasulfit unter Eiskühlung reagiren läfst. Die Ausbeute beträgt ca. 60 Proc. In analoger Weise erhält man durch Vermischen eiskalter Lösungen von Natriumnitrit mit Natriummetasulfit das *neutrale Natriumoximidosulfonat*, $HON(SO_3Na)_2$

[1]) Chem. Soc. J. 65, 523—572.

Besser erhält man das letztgenannte Salz, wenn 50 g Natriumnitrit (96 Proc.), 110 g Natriumcarbonat und 150 ccm Wasser (bezw. 30,8 $NaOH$ und 200 ccm Wasser) bei Eiskühlung mit einem kräftigen Strom von schwefliger Säure so lange behandelt werden, bis ein in dieser Flüssigkeit befindliches Reagenzpapier saure Reaction anzeigt. Durch Hydrolyse wird das als Nebenproduct gebildete Nitrilsulfonat vernichtet, während das Oximidosulfonat der hydrolysirenden Wirkung einer kleinen Menge Schwefelsäure für 15 Minuten zu widerstehen vermag. Die schweflige Säure vertreibt man durch einen Luftstrom und fügt zu der von Nitrilsulfonat und SO_2 befreiten Lösung eine concentrirte Lösung von Natriumcarbonat, bis alkalische Reaction erreicht ist. Eine solche Lösung, die jetzt Oximidosulfonat und Natriumsulfat enthält, engt man am besten über Schwefelsäure im Vacuum ein, beseitigt von Zeit zu Zeit das beim Kühlen mit Eis sich ausscheidende Sulfat und erhält schliefslich beim weiteren Einengen das Natriumoximidosulfonat. Das so gewonnene Salz ist nahezu rein, wasserfrei und bildet harte, kleine, dicke Prismen, die sich aus heifsem Wasser, dem man etwas Alkali oder Ammoniak zugiebt, umkrystallisiren lassen. Um neutrales Kaliumoximidosulfonat nach der eben beschriebenen Methode zu gewinnen, übergiefst man molekulare Mengen von Kaliumnitrit und Kaliumcarbonat bezw. Kaliumhydroxyd mit Wasser, dessen Menge achtmal so grofs als die Menge des Nitrits und leitet bei 2° schweflige Säure ein. Ein *basisch Natriumoximidosulfonat* von der Formel $Na_3NS_2O_7$ erhält man, wenn man zu der Lösung des neutralen Salzes die berechnete Menge Natronhydrat zugiebt und bis zur Krystallisation im Vacuum einengt. Wenn man etwas weniger Natronhydrat als zur Bildung des eben beschriebenen Salzes nöthig ist, anwendet, erhält man ein basisches Salz von der Formel $Na_8H(NS_2O_7)_3$. Das *basische Kaliumoximidosulfonat*, $K_3NS_2O_7$, ist schon von Raschig entdeckt worden, während Fremy ein solches von der Formel $K_5H(NS_2O_7)_2$ beschrieben hat. Die Rückverwandlung der Oximidosulfonate in Nitrite und Sulfite erfolgt, wenn man sie mit Alkalien wenige Minuten erhitzt: $KON(SO_2K)_2 + 2KOH = H_2O + KNO_2 + 2K_2SO_3$. Dargestellt, beschrieben und analysirt haben Verfasser folgende Salze: $Na_3NS_2O_7 + 3H_2O$, normales Natriumsalz; $Na_2HNS_2O_7$, Dinatriumsalz; $Na_2HNS_2O_7 . 2Na_3NS_2O_7 + 3H_2O$, $^8/_9$-normales Natriumsalz; $K_3NS_2O_7 + H_2O$ bezw. $2H_2O$, normales Kaliumsalz; $K_2HNS_2O_7 + 2H_2O$, Dikaliumsalz; $K_2HNS_2O_7 . K_3NS_2O_7 + H_2O$, $^5/_6$-normales Kaliumsalz. Dikaliumoximidosulfonat vereinigt sich mit Kaliumnitrat und Natriumchlorid und

liefert die Verbindungen $K_2HNS_2O_7 . KNO_3 + H_2O$ und $5K_2HNS_2O_7 . 8NaCl + 3H_2O$. Auch Kaliumnatriumoximidosulfonate haben Verfasser dargestellt, z. B.: $2Na_3NS_2O_7 . 3K_3NS_2O_7 + 2H_2O$, gemischtes normales Salz; $K_{18}Na_3H_3(NS_2O_7)_8 + 20H_2O$, $^7/_8$-normales Kaliumnatriumsalz; $K_2Na_{16}H_3(NS_2O_7)_7 + 5H_2O$, $^6/_7$-normales Kaliumnatriumsalz; $K_{15}Na_5H_4(NS_2O_7)_8 + 9H_2O$, $^5/_6$-normales Kaliumnatriumsalz; $KNa_4H(NS_2O_7)_2 + H_2O$, $^5/_6$-normales Monokaliumnatriumsalz. Ammonium-, Baryum-, Strontium-, Calcium- und Bleioximidosulfonate, sowie Baryumkalium- und Strontiumkaliumoximidosulfonate sind in dieser sehr umfangreichen Arbeit noch beschrieben. *Tr.*

T. L. Phipson. Ursprung der Salpetersäure [1]. — Verfasser bringt unter diesem Titel nichts wesentlich Neues. Salpetersäure stammt von der Oxydation des Ammoniaks und erklärt Verfasser die Nitrification als solch einen Oxydationsprocefs. Das Ammoniak sei aber nicht blofs ein vom thierischen und vegetabilischen Leben erzeugtes Product, sondern auch mit der Kohlensäure sei es vulcanischen Ursprungs. *Tr.*

Valentiner und Schwarz. Chemisch reine Salpetersäure [2]. — Verfasser stellen eine Salpetersäure von höchster Concentration und absoluter Reinheit dar nach einem in allen Ländern patentirten Verfahren. Diese Säure besitzt ein wasserhelles Aussehen, ist frei von Chlor und N_2O_4 und verdampft ohne Hinterlassung des geringsten Rückstandes. Diese reine Handelssäure wird von den Genannten (Leipzig-Plagwitz) das Kilogramm pro 15 Mark geliefert. *Tr.*

E. Armstrong und A. Lapworth. Reaction zwischen Säurechloriden und Nitraten [3]. — Die Verfasser haben im Anschlufs an die früheren Versuche des Einen über diesen Gegenstand die Einwirkung von Säurechloriden auf Silbernitrat anstatt im Luftstrom im Kohlensäurestrom ausgeführt. Bei Acetylchlorid und Silbernitrat entweicht die Hälfte des Chlors als Gas, während die andere Hälfte an das Metall gebunden wird. Säurechloride und Nitrate scheinen nach den diesbezüglichen Versuchen der Verfasser nur so zu reagiren, dafs das Chlor des Chlorids durch Sauerstoff aus dem Nitrat ersetzt wird und Stickstoffperoxyd entsteht. Verfasser schliefsen hieraus, dafs das Chlor in den Säurechloriden nicht die specielle Activität besitzt, die man ihm gewöhnlich zuschreibt. *Tr.*

---

[1]) Chem. News **70**, 283—284. — [2]) Chem. Centr. **65**, II, 74—75. — [3]) Chem. News **69**, 36.

Phosphor.

A. Rossel und L. Frank. Darstellung von Phosphor aus den Phosphaten der Alkalien und alkalischen Erden mittelst Aluminium als Reductionsmittel und Einwirkung des Aluminiums auf Sulfate und Chloride[1]). — Wird gewöhnliches Phosphorsalz, NH_4NaHPO_4, im Porcellantiegel bis zur Bildung von $NaPO_3$ geschmolzen, so bewirkt das Hineinwerfen von Aluminiumblättchen in das geschmolzene Salz kleine Flämmchen, die an die spontane Zersetzung des Phosphorwasserstoffs erinnern. Geschieht diese Reaction in einer Glasröhre im Wasserstoffstrome, so destillirt Phosphor über. Es bildet sich in beiden Fällen durch Reduction des Salzes Phosphor. Die Reaction ist eine complexe, es entsteht als Rückstand Aluminiumoxyd, Thonerdenatron und ein Phosphoraluminium. Um über die Beschaffenheit des *Phosphoraluminiums* Aufschlufs zu erhalten, leiteten Verfasser Phosphordämpfe bei höherer Temperatur über Aluminium und glühten die entstandene Verbindung, bis kein Phosphor mehr entwich. Es wurde so ein graues krystallinisches Pulver von der Zusammensetzung Al_3P_5 erhalten. Es ist anzunehmen, dafs diese Verbindung bei der Zersetzung der Phosphate entsteht und dafs 28 bis 31 Proc. des Phosphors des Natriummetaphosphates überdestilliren. Aber auch andere Phosphate, z. B. Knochenmehl, Phosphoritpulver, Pulver aus fossilen Knochen, Magnesiumpyrophosphat, Calciummetaphosphat, geben, mit Aluminium geschmolzen, mehr oder weniger Phosphor. Wird Calcium- oder Natriummetaphosphat mit Aluminium und Kieselsäure geglüht, so enthält der Rückstand nur noch Spuren von Phosphor, da in diesem Falle die Bildung des Phosphors regelmäfsig und nahezu quantitativ erfolgt, wenn man gemäfs den nachstehenden Gleichungen die Mengenverhältnisse wählt:

$$3\,Ca(PO_3)_2 + 10\,Al + 3\,SiO_2 = 3\,CaSiO_3 + 5\,Al_2O_3 + 3\,P_2$$
$$6\,NaPO_3 + 10\,Al + 3\,SiO_2 = 3\,Na_2SiO_3 + 5\,Al_2O_3 + 3\,P_2.$$

Als Verfasser Superphosphat mit obigen Zusätzen reduciren wollten, trat eine nicht unbedeutende Explosion ein. Der Grund lag darin, wie Verfasser durch Controlversuche feststellten, dafs Calcium- und auch Baryumsulfat durch das Aluminiumkieselsäuregemisch in Folge plötzlicher Reduction und Bildung von Schwefel zur Explosion gebracht werden. Auch Chloride, sogar Kochsalz, werden bei hoher Temperatur durch Aluminium zerlegt. Verfasser

[1]) Ber. 27, 52—55.

schlagen noch vor, als Vorlesungsversuch eine Mischung von 2,1 bis 2,5 Gewthln. Aluminium, 6 Gewthln. Natriummetaphosphat und 2 Gewthln. Kieselguhr in einem mit einem Wasserstoffapparat verbundenen Glasrohr (1 m) durch Erhitzen zu Phosphor zu reduciren. *Tr.*

A. Rossel. I. Darstellung von Phosphor mit Hülfe der reducirenden Wirkung des Aluminiums auf Phosphate und Einwirkung des Aluminiums auf die Chloride und Sulfate der alkalischen Erden. II. Oxydation und Entzündung des Aluminiums durch Natriumsuperoxyd [1]). — Der erste Theil dieser Arbeit enthält inhaltlich genau dasselbe wie die von A. Rossel und L. Frank (vorstehend. Referat) publicirte Arbeit, nur mit dem Unterschiede, dafs das hier erwähnte Phosphoraluminium mit der Formel Al_6P_4 bezeichnet ist, während sich in der anderen Arbeit die Formel Al_3P_5 angegeben findet. Im zweiten Theile bespricht Verfasser die Einwirkung von Aluminium auf Natriumsuperoxyd. Bei der Analyse der Rückstände von Phosphor und Aluminium bediente sich Verfasser einer Lösung von Natriumsuperoxyd, in der sich die Rückstände unter Aufbrausen lösen. Mischt man jedoch Natriumsuperoxyd mit Aluminiumpulver, so zieht die Mischung rasch Feuchtigkeit an, entflammt plötzlich und liefert eine hohe Reactionstemperatur. Ein auf die Mischung gebrachter Wassertropfen genügt, um die Verbrennung zu bewirken. Es erheischt daher das Arbeiten mit diesen beiden Körpern grofse Vorsicht. *Tr.*

A. Rossel. Darstellung von Phosphor [2]). — Man erhitzt Metaphosphorsäure oder metaphosphorsaure Alkalien mit Zink oder Aluminium. Die Reaction tritt bei beginnender Rothgluth ein, das Metall löst sich auf und Phosphordämpfe destilliren über. *Tr.*

J. W. Retgers. Ueber eine einfache Darstellung des Phosphorwasserstoffs [3]). — Fourcroy und Vauquelin haben in einer älteren Abhandlung darauf hingewiesen, dafs man beim Schmelzen von gelbem Phosphor in Wasserstoffgas keine chemische Verbindung von Phosphor und Wasserstoff erhält. Verfasser zeigt nun, dafs, wenn man rothen Phosphor in einem Glasrohre in einer Wasserstoffatmosphäre erhitzt, sich sowohl gasförmiger, als auch flüssiger und fester Phosphorwasserstoff bilden, und empfiehlt dieses einfache Verfahren als Demonstrationsversuch 1. weil die Methode einfach und elegant, 2. einen Beweis für die directe Vereinigung

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] **11**, 200—204. — [2]) Patentbl. **14**, 1064; D. R.-P. Nr. 71259. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. **7**, 265—266.

zweier Elemente bietet, und 3. weil man damit leicht die Bildung aller drei Phosphorwasserstoffe zeigen kann. *Tr.*

A. Joannis. Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf Kaliumammonium und Natrammonium[1]). — Leitet man Phosphorwasserstoff in Kaliumammonium, das in flüssigem Ammoniak gelöst ist, so verschwindet der Phosphorwasserstoff, während gleichzeitig Wasserstoff entwickelt wird. Es entsteht bald darauf eine Flüssigkeit, die allmählich feine, weifse Nadeln von *Kaliumphosphid*, PH_2K, abscheidet. Die analoge Verbindung, d. h. *Natriumphosphid*, PH_2Na, erhält man, wenn man an Stelle von Kaliumammonium Natriumammonium anwendet. Dieses Natriumphosphid läfst sich doch nicht so in festem Zustande gewinnen, man erhält nur eine Flüssigkeit, die aufser Natriumphosphid noch Ammoniak enthält, der allmählich entweicht. Erhitzt man schliefslich auf 65°, so wird die Substanz krystallinisch, enthält aber aufser PH_2Na noch PNa_3. Wärme zersetzt diese Verbindungen gemäfs der Gleichung $3PH_2K = 2PH_3 + PK_3$. Wasser zerstört sie unter Phosphorwasserstoffentwickelung. *Tr.*

J. C. Cain. Einwirkung von Chlor auf Phosphoniumjodid[2]). — Chlor und Phosphoniumjodid wirken auf einander sehr heftig ein, Salzsäure wird entwickelt, Jod wird frei und neben Jodmonochlorid entsteht eine rothe Substanz, die vom Ueberschufs des Phosphoniumjodids durch Wasser getrennt wird. Derselbe rothe Körper entsteht auch, wenn man Phosphorpentachlorid anstatt Chlor verwendet. Die rothe, in Wasser unlösliche Substanz ist eine Mischung von festem Phosphorwasserstoff und amorphem Phosphor. *Tr.*

L. Ouvrard. Verbindungen der Sulfide des Phosphors, Arsens und Antimons mit den Halogenen[3]). — Verfasser hat zunächst ein *Schwefeljodür* von der Formel S_2J_2 beschrieben, das er erhielt, indem er in frisch destillirten Halbchlorschwefel (S_2Cl_2), der mit reinem Benzol verdünnt war, ganz reinen und trockenen Jodwasserstoff einleitete, und zwar unter dem Schutze vor directem Licht. Das Jodür ist krystallinisch, aber leicht zersetzbar. Im Anschlufs hieran werden Verbindungen angeführt, welche der Schwefel mit den Chloriden, Bromiden und Jodiden des Phosphors, Arsens und Antimons zu bilden vermag. Drei verschiedene *Phosphorsulfojodide*, $P_4S_3J_2$, PSJ und P_2SJ_4, erhielt Verfasser, und zwar die ersten beiden durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf

---

[1]) Compt. rend. 119, 557—559. — [2]) Chem. News 70, 80—81. — [3]) Ann. chim. phys. [7] 2, 212—251.

Phosphorjodide. Die erste Verbindung entsteht ferner durch Einwirkung von Jod auf P_4S_3; die zweite Verbindung erhält man bei Behandlung von P_2S_3 mit Jod und die dritte durch Reaction von 2 Mol. PJ_3 auf 1 Mol. P_2S_3. Die Verbindung $P_4S_3J_2$ bildet glänzende Prismen von goldgelber Farbe. Schmelzp. ca. 106°, die Verbindung PSJ rothe Prismen und die Verbindung P_2SJ_4 dunkelrothe Krystalle. Sie sind alle drei in Schwefelkohlenstoff löslich, krystallisiren leicht und sind mit Ausnahme der letzten Verbindung selbst in Lösung beständig. Von den *Arsensulfochloriden* sind dargestellt $As_4S_5Cl_2$ und AsSCl, deren Bereitung und Eigenschaften schon früher (Compt. rend. **116**, 1516—1518; vgl. ferner JB. f. 1893, S. 376) beschrieben sind. In derselben citirten Arbeit finden sich auch die beiden *Antimonsulfochloride*, $Sb_4S_5Cl_2$ und SbSCl, näher beschrieben. Von den *Arsensulfobromiden* hat Verfasser neuerdings die beiden Verbindungen AsSBr und $As_4S_5Br_2$ dargestellt. Diese entstehen, wenn man Arsenbromür mit trockenem Schwefelwasserstoff bei 150° behandelt. Nach vollendeter Einwirkung wird der Rückstand mit Schwefelkohlenstoff behandelt und liefert dann die beiden Körper. Bei Behandlung von Antimonbromür mit Schwefelwasserstoff konnte nur die Verbindung SbSBr gewonnen werden. Dieses *Antimonsulfobromid* bildet kleine Krystalle. Von den *Arsensulfojodiden* sind beschrieben $As_4S_5J_2$, AsSJ und As_2SJ_4, von den *Antimonsulfojodiden* die Verbindungen $SbSJ_2$ und SbSJ. Diese Verbindungen sind schon in einer früheren Abhandlung (Compt. rend. **117**, 107—109, sowie dieser JB. f. 1893, S. 378) ausführlich besprochen und mag daher auf diese früheren Citate verwiesen sein. *Tr.*

C. Friedel. Metallsulfophosphide [1]). — Verfasser stellte solche dar, indem er Schwefel und Phosphor in eingeschmolzenen Röhren auf das Metall einwirken liefs. Er verwandte als Metalle Quecksilber, Zinn und Eisen. Verfasser betrachtet diese Verbindungen als Sulfohypophosphate von der Formel:

$$S = P\begin{matrix}\diagup S \\ \diagdown S\end{matrix}\!\!>Mn_{II} \quad \begin{matrix} \\ >S \\ \end{matrix} \quad P\begin{matrix}\diagup S \\ \diagdown S\end{matrix}\!\!>Mn_{II}$$

Tr.

C. Friedel. Ueber eine neue Reihe von Sulfophosphiden, die Thiohypophosphate [2]). — Verfasser erhält diese Verbindungen, in-

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 11, 115. — [2]) Compt. rend. **119**, 260—264; Bull. soc. chim. [3] 11, 1057—1065.

dem er in einem Rohre aus schwer schmelzbarem Glase, das sich in einer besonderen Heizvorrichtung befindet, Schwefelphosphor, bezw. Schwefel und Phosphor, sowie das Metall bis nahezu zum Weichwerden des Glases erhitzte. Wendet man rothen, amorphen, vorher mit Wasser und Alkohol gewaschenen Phosphor und Schwefel anstatt Schwefelphosphor an, so erhält man das Sulfophosphür reiner und krystallisirt, was zu beachten ist, da eine Reinigung der Reactionsproducte nicht immer sehr leicht ist. Das Sulfophosphür des Eisens, das zuweilen mit überschüssigem Schwefelphosphor gemischt ist, kann man entweder mit verdünnter Natronlauge behandeln, wodurch der Schwefelphosphor leichter angegriffen wird als die Eisenverbindung oder man kann durch Erhitzen bis zur Rothgluth in einem geschlossenen Rohre den Schwefelphosphor abdestilliren, während das Sulfophosphür des Eisens bei Abschlufs von Luft widersteht. Erhitzt man die Eisenverbindung an der Luft, so brennt sie mit Flamme, während sie bei gewöhnlicher Temperatur sich nicht verändert, was nicht bei allen Thiohypophosphaten der Fall ist. *Eisenthiohypophosphat*, $P_2S_6Fe_2$: dasselbe bildet, in obiger Weise dargestellt, schöne, hexagonale, grauschwarz glänzende Blättchen, im durchscheinenden Lichte braun und ohne Einflufs auf das polarisirte Licht. Salpetersäure, noch leichter nach Zusatz von Kaliumchlorat, greift die Verbindung an. *Aluminiumthiohypophosphat* bildet eine weifse Masse, aus durchscheinenden Krystalllamellen bestehend, die auf das polarisirte Licht Einflufs haben und mit Wasser unter Schwefelwasserstoffentwickelung sich zersetzen. *Zinkthiohypophosphat*: dasselbe bildet eine blafsgelbe, krystallinische Masse. *Kupferthiohypophosphat*, $P_2S_6Cu_2$: braungelbe, aus kleinen Nadeln bestehende Masse. *Bleithiohypophosphat*, $P_2S_6Pb_2$: orange gefärbte, krystallinische Masse. *Silberthiohypophosphat*, $P_2S_6Ag_4$: schwefelgelbe, krystallinische Verbindung. *Quecksilberthiohypophosphat*, $P_2S_6Hg_2$: schwefelgelbe, krystallinische Masse, die auf das polarisirte Licht wirkt und von Wasser langsam zersetzt wird; mit Vorsicht kann man die Verbindung auch im Vacuum sublimiren. *Zinnthiohypophosphat*, $P_2S_6Sn_2$ und P_2S_6Sn. Je nach der angewendeten Menge Zinn erhält man die eine oder die andere Verbindung; die eine ist eine orangegelbe, die andere eine braungelbliche, krystallinische Masse. *Tr.*

H. Biltz. Ueber Phosphorpentoxyd [1]). — Verfasser liefs trockenes Ammoniakgas auf Phosphorpentoxyd einwirken, indem

[1]) Ber. 27, 1257—1264.

er das Gas in ein weites Glasrohr einleitete, in dem sich das Phosphorpentoxyd in wechselnden Mengen — bis zu 40 g — befand. Es tritt starke Erwärmung ein, der Rohrinhalt sintert zusammen und färbt sich tief dunkel rothbraun. Nimmt man nach dem Erkalten die Reactionsmasse heraus und behandelt sie mit Wasser, so erhält man eine trübe Lösung, die sich nach einigem Stehen klärt, gleichzeitig aber intensiv den Geruch nach Phosphor zeigt und beim Schütteln im Dunkeln prächtig leuchtet. Auch Phosphorwasserstoff tritt hierbei auf. Die Menge des freien Phosphors läfst sich am besten nach der Lipowitz'schen Methode bestimmen und ergab 5 mg gelben Phosphor aus 10 g Phosphorpentoxyd, während die Menge einer rothen, flockigen Masse ca. 1 bis 2 cg Phosphor entsprach. Während Schiff die rothbraune Ausscheidung für rothen Phosphor hielt, beweist Verfasser, dafs solcher hier nicht vorliegen kann, sondern dafs es sich bei diesem Körper höchst wahrscheinlich um ein Suboxyd des Phosphors handelt, P_4O, das mit dem Leverrier'schen *Phosphorsuboxyd* identisch ist. Die beim Lösen der Phosphaminsäure frei werdende Wärme bedingt eine theilweise Zersetzung des als Nebenproduct entstandenen Phosphorsuboxydes und hat neben Phosphorsäure die Bildung von freiem Phosphor und Phosphorwasserstoff zur Folge. Wie weitere Versuche zeigen, ist das rothe Suboxyd nicht ein Umsetzungsproduct von Ammoniak und Phosphorpentoxyd, sondern entsteht schon, wenn man Phosphorpentoxyd bei 250° sublimirt; allerdings ist die Ausbeute bei Gegenwart von Ammoniak besser. Viel energischer vollzieht sich die Reaction beim Ueberleiten von Wasserdampf über Phosphorpentoxyd; es entstanden in diesem Falle 6 mg Phosphorsuboxyd aus 10 g Phosphorsäureanhydrid. Im Allgemeinen scheint die Bildung des Suboxydes aus Phosphorpentoxyd durch Erwärmung veranlafst zu werden. Verfasser nimmt nun ferner an, dafs das Phosphorpentoxyd des Handels geringe Mengen niedrigerer Oxyde des Phosphors, vielleicht P_4O_6, enthält und diese Veranlassung zur Bildung des Suboxydes geben, denn ein über glühendem Platinschwamm im Sauerstoffstrome sublimirtes Pentoxyd giebt mit Ammoniak nicht mehr die obige Reaction. *Tr.*

Th. Salzer. Ueber eine eigenthümliche Phosphorsäure des Handels [1]. — Das vom Verfasser als Phosphorsäure bezogene Präparat zeigte ganz abweichende Eigenschaften. Mit Silbernitrat und Natriumbicarbonat entstand eine schneeweifse Fällung. Meta-

[1]) Pharm. Zeitg. 39, 262.

wie Pyrophosphorsäure waren ausgeschlossen, wie aus dem Verhalten gegen Eiweifslösung und Magnesiamixtur hervorging. Ebenso konnte keine der bekannten ungesättigten Säuren des Phosphors nachgewiesen werden. Aus dem Verhalten der einzelnen Fractionen des Natriumsalzes der fraglichen Säure schliefst Verfasser, dafs die ursprüngliche Säure etwa zwei Drittel Orthophosphorsäure und ein Drittel einer unbekannten Säure enthält. Da die fragliche Säure beim Sieden mit Kaliumpermanganat und Schwefelsäure entfärbend wirkt, so schlägt Verfasser noch zur Prüfung der Phosphorsäure für das Arzneibuch vor, dafs 5 g Phosphorsäure mit 5 ccm verdünnter Schwefelsäure und fünf Tropfen Kaliumpermanganatlösung nach fünf Minuten langem Sieden eine deutlich rothe Mischung geben sollen. *Tr.*

Th. Salzer. Zur Prüfung von Acid. phosphoric.[1]). — Bezugnehmend auf seine vorstehende Arbeit modificirt Verfasser die Prüfung mit Kaliumpermangat insofern, als er die Schwefelsäure wegläfst und einfach die Phosphorsäure nach dem Verdünnen mit der fünffachen Menge Wasser mit 0,5 ccm Kaliumpermanganatlösung zum Sieden erwärmt. *Tr.*

E. Mylius[2]). Verfasser ist der Ansicht, dafs die von Salzer untersuchte *eigenthümliche Phosphorsäure* ein Nebenproduct von der Herstellung irgend eines Halogenalkyls (z. B. Bromäthyl) ist. Das Verhalten dieser Säure entspräche etwa einer Aethylphosphinsäure mit etwas Aethylphosphorsäure. *Tr.*

Theodor Salzer. Zu Acidum phosphoricum[3]). — Bezugnehmend auf die Arbeit von Mylius (vorstehendes Referat), wonach die vom Verfasser untersuchte eigenthümliche Phosphorsäure mit Aethylphosphin- oder Aethylphosphorsäure vermengt sei, hat Verfasser das Verhalten der Säure in der Kälte gegen Permanganat geprüft und konnte in dem Destillat Essigsäure nachweisen, was die Annahme von Mylius sehr wahrscheinlich macht. Verfasser setzt seine Versuche fort, um über die An- oder Abwesenheit der Aethylphosphorsäure sich zu vergewissern. *Tr.*

Theodor Salzer. Ueber die eigenthümlich verunreinigte Phosphorsäure[4]). — Verfasser hält seine früher ausgesprochene Vermuthung, dafs die fremde Säure (siehe oben) keine der bis jetzt bekannten alkylirten Säuren des Phosphors sei, aufrecht, indem er allerdings unter dem Begriffe „bekannt“ nur diejenigen Säuren verstanden wissen will, die in Beilstein's Handbuche

[1]) Pharm. Zeitg. **39**, 310—311. — [2]) Daselbst, S. 319. — [3]) Daselbst, S. 343. — [4]) Daselbst, S. 450.

der organischen Chemie sich verzeichnet finden. Verfasser hat die Menge des Phosphats in dem Natronsalze der Säure bestimmt, so dafs die Formel dieses Salzes etwa auf $P_2O_5HNa_2(C_2H_3O) + 6\,H_2O$ geschätzt werden kann. *Tr.*

Ludwig Schucht. Die Fabrikation des Superphosphat- und Thomasphosphatmehls. Ein Hülfsbuch für den Düngerchemiker im Betriebe und Laboratorium. (Mit fünf eingedruckten Abbildungen. 8⁰. 190 S. Braunschweig 1894. Friedr. Vieweg u. Sohn. Preis 7 M. 50 Pf.) — Der Verfasser, der mitten in der Praxis der Superphosphatfabrikation steht, giebt ein deutliches Bild von der Fabrikation und der für sie nöthigen Analysen. Die Zeichnungen der Maschinen und übrigen Fabrikeinrichtungen zeigen die bei diesem Verlage übliche Vollkommenheit und Deutlichkeit. Der Referent hätte gewünscht, dafs auch der theoretische Theil etwas ausführlicher gewesen wäre. Indessen mag das ein Mangel sein, der nicht dem Buche zur Last zu legen ist, sondern dem Umstande, dafs die Vorgänge des Aufschliefsens der Phosphate, des Zurückgehens der Wirksamkeit des Thomasmehls u. s. w. noch nicht genügend aufgeklärt sind. Für die Praxis der Phosphatindustrie wird das aus ihr herausgeschriebene Buch von grofsem Nutzen sein. *Bdl.*

C. Seybold und F. Heeder. Verfahren zur Aufschliefsung von natürlichen oder künstlichen Phosphaten[1]). — Das Verfahren besteht darin, dafs man über die mit Wasser nur angefeuchteten Rohphosphate Kohlensäure eventuell noch Wasserdampf bei mehr oder weniger erhöhter Temperatur leitet; je nach der Dauer der Einwirkung erhält man entweder Präcipitat oder Superphosphat:

$$Ca_3(PO_4)_2 + CO_2 + H_2O = CaCO_3 + 2\,(CaHPO_4)$$
$$2\,(CaHPO_4) + CO_2 + H_2O = CaCO_3 + CaH_4(PO_4)_2.$$

Nach diesem Verfahren lassen sich auch Alkalicalciumphosphate, z. B. $(PO_4)_2Ca_2HK$ und $(PO_4)_2CaH_2K_2$, erhalten, indem dann nur den angefeuchteten Phosphaten eine entsprechende Menge von kohlensaurem Kali oder Natron oder ein Alkali-Magnesium oder -Calciumcarbonat zugesetzt zu werden braucht. Werden die aufzuschliefsenden Phosphate, anstatt mit Wasser, mit den Flüssigkeiten, welche beim Behandeln von stickstoffhaltigen thierischen Abfällen mit Alkalien resultiren, befeuchtet, so erhält man direct einen stickstoffhaltigen Dünger. *Op.*

C. Raspe. Darstellung von löslichen Phosphorsäure-Doppelverbindungen der Alkalien mit Zinn, Kupfer, Zink, Wismuth und

[1]) D. R.-P. Nr. 72171.

Antimon[1]). — Die in der Färberei, Galvanoplastik und Medicin zu verwendenden Doppelsalze der genannten Metalle sollen in Wasser leicht löslich sein und sich bei nahezu neutraler Reaction durch Wasser nur äußerst langsam oder gar nicht zersetzen. Die Herstellung dieser Salze erfolgt auf feurig-flüssigem Wege durch Zusammenschmelzen der Bestandtheile oder geeigneter Verbindung derselben und ist charakterisirt durch die Innehaltung gewisser Grenzen des Mengenverhältnisses zwischen Metalloxyd und Alkali einerseits und Phosphorsäure andererseits. Man nimmt auf 1 Atom Phosphor weniger als drei, zweckmäßig nicht mehr als zwei einwerthig gedachte Atome von Metall plus Alkalimetall, jedoch mehr als ein Atom von letzterem, z. B. 2 Mol. Zinnoxydul, 1 Mol. Phosphorpentoxyd und 2 Mol. Natriumphosphat oder 2 Mol. Kupferoxyd, 2 Mol. Phosphorpentoxyd und 3 Mol. Natriumphosphat u. s. w. *Op.*

P. Schottländer. Ueber Triammoniumorthophosphat und den qualitativen Nachweis des Magnesiums[2]). — Wenn man mittelst Ammoniumphosphats auf Magnesium prüfen will, so kommt es zuweilen vor, daß auch bei Abwesenheit von Magnesia in Folge der Anwesenheit von viel Salmiak und starker Ammoniakflüssigkeit ein feinkrystallinischer Niederschlag entsteht, der zu Irrthümern Veranlassung geben kann. Dieser Niederschlag ist *Triammoniumphosphat*. Da die Angaben über den Wassergehalt dieses Salzes nicht übereinstimmen, so hat Verfasser das Salz dargestellt, indem er 3 Vol. Ammoniumphosphatlösung (1 : 10) mit 3 Vol. Salmiaklösung (1 : 8) vermischte und zu der auf ca. 60° erwärmten Mischung 2 Vol. NH_3 (1,900 bis 1,905), die vorher mit 1 Vol. Wasser verdünnt waren, hinzufügte. Im verschlossenen Gefäße schieden sich dann beim langsamen Erkalten derbe vierflächige, lange Prismen ab von der Zusammensetzung $(NH_4)_3PO_4 + 3H_2O$. An der Luft verlieren die Krystalle langsam Ammoniak. *Tr.*

K. Kraut. Gesättigt orthophosphorsaures Ammoniumoxyd[3]). — Im Anschluß an die Mittheilung von P. Schottländer über diesen Gegenstand theilt Verfasser mit, daß er dieses Salz bereits im Jahre 1855 analysirt habe und die Analyse, welche zu der Formel $PO_4(NH_4)_3 . 3H_2O$ führte, in Knop's Chem. Centr. 1855, S. 894, sowie später in Gmelin's Handbuch (6. Aufl. I, 2, 527) mitgetheilt habe. Das Salz ist übrigens seit Jahren von der Firma E. de Haën zu beziehen. *Tr.*

---

[1]) D. R.-P. Nr. 78324. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. 7, 343—344. — [3]) Daselbst, S. 392.

Carl Friedheim. Beiträge zur Kenntnifs der complexen Säuren. Ueber Condensationsproducte von Alkaliphosphaten und Arsenaten mit Chromaten und Sulfaten und über solche von Nitraten mit Sulfaten[1]). — Läfst man $2\,KH_2AsO_4$ und $2\,CrO_3$ oder $K_2Cr_2O_7$ und $2\,H_3AsO_4$ auf einander einwirken, so krystallisirt stets zunächst $K_2Cr_2O_7$, sodann die Verbindung $2\,K_2O, As_2O_5 . 4\,CrO_3$ (mit wechselndem Wassergehalte) aus. Als Constitutionsformel für diese Verbindung giebt Verfasser die Formel an:

$$2\,OAsOH \begin{matrix} OCrO_2 . OCrO_2 . OK \\ \\ OK \end{matrix} = 2\,K_2O, As_2O_5, 4\,CrO_3 + H_2O.$$

Wirkt 1 Mol. As_2O_5 auf 1 Mol. $(NH_4)_2Cr_2O_7$ ein, so bildet sich nach starker Concentration der Lösung erst Ammoniumbichromat, dann erhält man tiefroth glänzende prismatische Krystalle der Verbindung $2(NH_4)_2O . As_2O_5 . 4\,CrO_3 + H_2O$ (oder wasserfrei). Nimmt man jedoch auf 1 Mol. CrO_3 1 Mol. $NH_4H_2AsO_4$, so scheiden sich aus der stark eingeengten Lösung erst prismatische Krystalle von der Formel $3(NH_4)_2O, As_2O_5 . 8\,CrO_3$ und dann solche der Verbindung $2(NH_4)_2O . A_2O_5 . 4\,CrO_3 +$ aq. ab. Natronhaltige Verbindungen konnten nicht isolirt werden, da die Chromate des Natriums sehr löslich sind. Von Verbindungen, die Phosphorsäure und Chromsäure enthalten, wurde dargestellt aus $K_2Cr_2O_7$ und P_2O_5 die in dunkelrothen, glänzenden, lichtbrechenden Krystallen isolirte Verbindung $2\,K_2O . P_2O_5\,4\,CrO_3 . H_2O$ und aus $(NH_4)_2Cr_2O_7$ und P_2O_5 bezw. aus $NH_4H_2PO_4$ und CrO_3 die Verbindung $3(NH_4)_2O . P_2O_5 . 8\,CrO_3 . H_2O$, die dunkelrothe, rosettenförmige Krystallaggregate bildet. Verbindungen, die Arsensäure und Schwefelsäure enthalten, erhielt Verfasser in folgender Weise. Werden die siedend heifs gemischten Lösungen von 1 Mol. H_2SO_4 und 2 Mol. KH_2AsO_4 hinreichend concentrirt, so scheidet sich in der Kälte erst $KHSO_4$, hierauf die Verbindung $2\,K_2O . As_2O_5 . 2\,SO_3 . 3\,H_2O$ in harten, glänzenden Nadeln aus. Läfst man auf 2 Mol. $NH_4H_2AsO_4$ 1 Mol. H_2SO_4 reagiren, so erhält man $2(NH_4)_2O . As_2O_5 . 2\,SO_3 . 3\,H_2O$ neben NH_4HSO_4, bei Einwirkung von NaH_2AsO_4 auf H_2SO_4 entsteht $2\,Na_2O, As_2O_5\,2\,SO_3 + 3\,H_2O$. Von den Verbindungen, die Phosphorsäure und Schwefelsäure enthalten, ist die Verbindung $2\,K_2O . P_2O_5 . 2\,SO_3 . 3\,H_2O$ bereits von Jacquelain beschrieben. Aus $NH_4H_2PO_4$ und H_2SO_4 stellte Verfasser die analoge Verbindung $2(NH_4)_2O . P_2O_5 . 2\,SO_3 . 3\,H_2O$ dar. Schliefslich hat Verfasser noch die dem Jacquelain'schen Salz $2\,K_2O . N_2O_5\,2\,SO_3 . H_2O$

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 6, 273—302.

entsprechende Ammoniumverbindung $2(NH_4)_2O.N_2O_5.2SO_3.H_2O$ als zerfliefslichen krystallinischen Körper erhalten aus H_2SO_4 und NH_4NO_3. Bezüglich der Constitutionsformeln und Eigenschaften dieser complexen Verbindungen sei auf die sehr ausführliche Originalabhandlung verwiesen. *Tr.*

H. N. Stokes. Ueber Diamidophosphorsäure und Diamidotrihydroxylphosphorsäure[1]). — Nachdem Verfasser das erste einfache Amid der Phosphorsäure, die Monamidoorthophosphorsäure, bereits dargestellt hat, ist es ihm auch jetzt gelungen, auf ähnliche Weise zu der *Diamidoorthophosphorsäure*, $PO(NH_2)_2OH$ [oder vielleicht $P(NH)(NH_2)(OH)_2$] zu gelangen, indem er das Dichlorid der Phenylphosphorsäure mit wässerigem Ammoniak behandelte und dann den resultirenden Diamidoäther mit kaustischem Alkali verseifte. Diese Säure vermag nicht blofs die gewöhnlichen Salze zu bilden, sondern sie liefert auch auf dem Wege der Addition von Basen Salze des Diamids der pentabasischen Phosphorsäure, $P(NH_2)_2(OH)_3$, die man mit dem Namen *Diamidotrihydroxylphosphorsäure* bezeichnen kann. Diese Säure ist gleichfalls fünfbasisch, es sind von ihr Salze mit 3 bis 5 Atomen Silber dargestellt worden. Das Salz mit 4 Atomen Silber ist beim Reiben explosiv, die anderen Salze mehr oder weniger beim Erhitzen. In freiem Zustande ist die Säure wahrscheinlich nicht existenzfähig, da man statt ihrer *Diamidoorthophosphorsäure* erhält. Letztere ist krystallinisch, in trockenem Zustande beständig, die Salze mit den Alkalien und Erdalkalien sind sehr leicht löslich und nicht krystallinisch. Salpetrige Säure führt die Säure in der Kälte in Monamidophosphorsäure, schliefslich in Orthophosphoräure über. Das Silbersalz $PO(NH_2)_2OAg$ ist ausgezeichnet krystallinisch, das Silbersalz $P(NH)(NH_2)(OAg)_2$ amorph und wird beim Kochen mit Wasser in ein prächtig dunkelrothes Salz, das wahrscheinlich der Formel $P(NAg)(NHAg)(OAg)_2$ entspricht, verwandelt. Wird das Salz $PO(NH_2)_2OAg$ mit überschüssiger starker Kalilauge überschichtet, so entsteht eine farblose, steife Gallerte, wahrscheinlich das Doppelsalz $P(NH_2)_2(OK)_2OAg$. Nach Verlauf einiger Stunden scheiden sich aus der Gallerte farblose Nadeln der Verbindung $PO(NH_2)_2(OK)(OAg)_2$ ab. Wird das letztgenannte Doppelsalz mit kaltem Wasser gewaschen, so findet Zersetzung in Kaliumdiamidophosphat und eine gelb gefärbte Verbindung $P(NH_2)_2(OAg)_2$ statt. Letztere Verbindung giebt schliefslich mit heifsem Wasser freie Säure und eine rothbraune Verbindung $P(NHAg)_2(OAg)_2(OH)$.

[1]) Amer. Chem. J. 16, 123—154; Ber. 27, 565—567.

Wird oben erwähnte Gallerte so weit verdünnt, dafs sie nur noch 2 bis 3 Proc. Aetzkali enthält, und dann gekocht, so setzt sie ein braunes, amorphes Salz von der Formel $P(NHAg)_2(OAg)_3$ ab, das in trockenem Zustande beim Reiben heftig explodirt. *Tr.*

H. N. Stokes. Ueber Monamidophosphorsäure [1]). — Verfasser versuchte, im Anschlufs an die Untersuchungen von Gladstone und Mente, die Monamidophosphorsäure durch Einwirkung von trockenem Ammoniak auf $POCl(OC_2H_5)_2$ und nachherige Verseifung darzustellen:

$$\text{I. } POCl(OC_2H_5)_2 + 2NH_3 = PO(NH_2)(OC_2H_5)_2 + NH_4Cl$$

$$\text{II. } 2POCl(OC_2H_5)_2 + 3NH_3 = NH{<}{\begin{matrix}PO(OC_2H_5)_2\\PO(OC_2H_5)_2\end{matrix}} + 2NH_4Cl.$$

Der ersten Gleichung würde dann eine Gewichtszunahme von 19,8 Proc., der zweiten eine solche von 14,8 Proc. entsprechen, während Verfasser beim Einwirken von trockenem Ammoniak auf $POCl(OC_2H_5)_2$ bei 0° eine Gewichtszunahme von 17,2 Proc. feststellte. Wurde das halbflüssige Reactionsproduct mit überschüssigem Aetznatron verseift und dann mit Essigsäure angesäuert, so resultirte ein primäres Natriumamidophosphat in ca. 20 Proc. der Theorie. Es scheint somit, dafs die Reaction hauptsächlich im Sinne der ersten Gleichung verläuft. Leitet man Ammoniak bei 100° über $POCl(OC_2H_5)_2$, so tritt eine Gewichtsabnahme von 15,8 Proc. ein; es entweicht Aethylchlorid, indem die Reaction im Sinne der Gleichung verläuft: $POCl(OC_2H_5)_2 + 2NH_3 = PONH_2(ONH_4)OC_2H_5 + C_2H_5Cl$. Aus genannter Gleichung würde sich ein Gewichtsverlust von 17,7 Proc. berechnen. *Tr.*

Conrad Bansa. Ueber Kaliumdoppelsalze der Unterphosphorsäure [2]). — Nach einer Literaturübersicht bespricht Verfasser zunächst die Gewinnung des Ausgangsmaterials, des *Di-* und *Tetrakaliumsubphosphats*. Der Salzer-Drawe'sche Apparat zur Darstellung der Unterphosphorsäure ist vom Verfasser modificirt, so dafs dieselbe in viel kürzerer Zeit sich darstellen läfst, als nach dem genannten Verfahren. Um zu dem Kaliumsalz zu gelangen, wird das durch Umkrystallisiren gereinigte Dinatriumsubphosphat $Na_2H_2P_2O_6 + 6$ aq. in das saure Baryumsalz der Unterphosphorsäure $BaH_2P_2O_6 + 2$ aq. übergeführt und dieses dann durch Umsetzung mittelst Kaliumsulfat in das Kaliumsalz verwandelt. Die letztgenannte Umsetzung führt zu dem leicht löslichen unter- phosphorsauren Kalium und Baryumsulfat und dauerte bei Digeriren bei 50° zwei bis vier Tage. Dampft man dann

[1]) Amer. Chem. J. 16, 154—155. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. 6, 128— 143—160.

Kaliumsalzlösung ein, so erhält man aus der eingeengten Flüssigkeit beim Erkalten gut ausgebildete Krystalle von Dikaliumsubphosphat mit 3 bezw. 2 Mol. Wasser. Die Bereitung des Tetrakaliumsubphosphats macht Schwierigkeiten. In Lösung erhält man es, wenn man eine abgewogene Menge bei 100° entwässerten Dikaliumsubphosphats in Wasser löst und mit der berechneten Menge kaliumcarbonatfreier Kalilauge von bekanntem Gehalt zersetzt. Verfasser hat nun das Verhalten von Dikalium- und Tetrakaliumsubphosphat gegen Salze von Schwermetallen geprüft. Mit einem Ueberschufs von Schwermetallsalz bei Dikaliumsubphosphat entstehen Niederschläge, die amorph oder krystallinisch sind und normale Subphosphate von der Formel $Me''_2 P_2O_6 + x$ aq. darstellen. Andere Niederschläge sind Doppelsalze von saurem Kaliumsubphosphat mit den für sich nicht bekannten sauren Subphosphaten der Schwermetalle, entsprechend der allgemeinen Formel $Me'' H_2 P_2O_6 + x K_2H_2P_2O_6 + y$. aq., wobei x gleich 1 oder 3 ist. Tetrakaliumsubphosphat verhält sich gegen Kobalt- und Nickellösungen analog dem Tetranatriumsubphosphat. Ueberschufs des Schwermetalls liefert normale Subphosphate, Ueberschufs von Subphosphat Doppelsalze von der Formel $Me'' K_2P_2O_6 + x$ aq. Die vom Verfasser dargestellten sauren unterphosphorsauren Doppelsalze des Kaliums mit den Schwermetallen zersetzen sich sämmtlich leicht mit Wasser, wobei das neutrale Schwermetallsubphosphat entsteht. Das *saure Nickelkaliumsubphosphat*, $NiH_2P_2O_6 + 3 K_2H_2P_2O_6 + 15$ aq., bildet einen grünen kystallinischen Niederschlag; das *saure Kobaltkaliumsubphosphat*, $CoH_2P_2O_6 + 3 K_2H_2P_2O_6 + 15$ aq., eine hellrosa gefärbte krystallinische Fällung; das *saure Cadmiumkaliumsubphosphat*, $CdH_2P_2O_6 + K_2H_2P_2O_6 + 2^1/_2$ aq., eine weifse, krystallinisch werdende Fällung; *saures Zinkkaliumsubphosphat*, $ZnH_2P_2O_6 + 3 K_2H_2P_2O_6 + 15$ aq., Krystalle; *saures Mangankaliumsubphosphat*, $MnH_2P_2O_6 + K_2H_2P_2O_6 + 3$ aq., krystallinischer, weifser Niederschlag; *saures Kupferkaliumsubphosphat*, $CuH_2P_2O_6 + 3 K_2H_2P_2O_6 + 15$ aq., bläuliches, krystallinisches Pulver. Bezüglich der krystallographischen Untersuchungen der genannten Salze sei auf die Originalabhandlung verwiesen. Von den neutralen Doppelsalzen beschreibt Verfasser das *neutrale Nickelkaliumsubphosphat*, $NiK_2P_2O_6 + 6$ aq., als grünen, krystallinischen Niederschlag und das *neutrale Kobaltkaliumsubphosphat*, $CoK_2P_2O_6 + 5$ aq., als rosa krystallinische Substanz. Auch ein Kaliumnatriumdoppelsalz, d. h. *Dinatriumdikaliumsubphosphat*, $Na_2K_2P_2O_6 + 9$ aq., hat Verfasser dargestellt, indem er das saure Natriumsalz mit Pottasche neutralisirte. Dasselbe bildet schöne, farblose Krystalle. *Tr.*

Arsen.

Herbert Mc. Leod. Ueber Schuller's gelbe Modification des Arsens [1]). — Verfasser beschreibt eine gelbe Modification von gelbem Arsen, auf dessen Vorkommen schon Schuller im Jahre 1882 aufmerksam gemacht hat. Er erhielt dieselbe, als er reines Arsen im Vacuum sublimirte, in geringer Menge als gelbes Sublimat, das sehr bald in die schwarze Modification sich umwandelte. Da Verfasser den gelben Anflug anfangs für Schwefelarsen hielt, so mischte er das Arsen mit Cyankalium und erhielt auch in diesem Falle, als er das sublimirte Arsen im Vacuum erhitzte, denselben gelben, wenig beständigen Anflug. Absolut schwefelfreies Arsen führte zu demselben Resultate. Die gelbe Substanz ist außerordentlich unbeständig und geht in einer Minute schon in die gewöhnliche Modification über. Es bildet sich auch, wenn man Arsen in einer Kohlensäureatmosphäre im Rohre bei gewöhnlichem Druck erhitzt. *Tr.*

J. W. Retgers. Ueber das gelbe Arsen [2]). — Verfasser weist auf die von Schuller im Jahre 1883 gemachte Beobachtung hin, dafs Arsen beim Sublimiren im Vacuum einen gelben Körper liefert, den Schuller für eine besondere Modification des Arsens ansieht. Retgers beschreibt nun die Eigenschaften dieser Arsenmodification. Dieselbe ist im Vacuum bei mäfsiger Hitze flüchtig und sehr unbeständig, indem sie von selbst braun, dann schwarz wird. Mit dem von Bettendorff beobachteten gelben Körper, den Retgers für festen Arsenwasserstoff AsH hält, ist der Schuller'sche Körper nicht identisch. Retgers hält den von Schuller beobachteten Körper für eine besondere Modification, doch ist der Aggregatzustand derselben, ob fest oder flüssig, noch unsicher, doch ist es nach Schuller nicht unwahrscheinlich, dafs sie flüssig ist. Versuche Retgers', das Arsen in dicken, schwer schmelzbaren Röhren geschmolzen zu erhalten, führten nicht zum Ziele. *Tr.*

L. C. W. Cocx. Löslichkeit von arseniger Säure [3]). — Verfasser hat, veranlafst durch eine mit einer Lösung von Arsenik in warmem Thee entstandene Vergiftung, festgestellt, dafs, wenn arsenige Säure genügend lange und unter Erwärmen mit Wasser in Berührung kommt, diese löslicher ist, als man im Allgemeinen

---

[1]) Chem. News 70, 139. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. 6, 317—320. — [3]) Nederl. Tijdschr. Pharm. 6, 325—334; Ref.: Chem. Centr. 66, I, 142.

glaubt, nämlich zu 0,93 Proc. Diejenigen, welche von dem stark arsenhaltigen Thee genossen hatten, kamen mit dem Leben davon, da in Folge der Einnahme des Thees in nüchternem Magen auf den leeren Magen ein so heftiger Reiz ausgeübt wurde, daſs der gröſste Theil des Giftes sogleich wieder ausgebrochen wurde. *Tr.*

C. Reichard. Ueber die Einwirkung des sauren arsenigsauren Kaliums auf Metallsalze [1]). — Verfasser hat die bei der Einwirkung des sauren arsenigsauren Kaliums auf Metallsalze stattfindenden Zersetzungserscheinungen genauer verfolgt und die Zusammensetzung der entstehenden Arsenite festgestellt. Um saures arsenigsaures Kalium zu erhalten, wird in eine siedend heiſse concentrirte Lösung von Kaliumcarbonat Arsenigsäureanhydrid nach und nach eingetragen bis zum Aufhören der Kohlensäureentwickelung. Nachdem der Ueberschuſs der arsenigen Säure beim Erkalten auskrystallisirt ist, überschichtet man das Filtrat mit absolutem Alkohol und erhält so nach einigen Tagen das krystallisirte saure arsenigsaure Kalium. Benutzt wurden nur verdünnte Lösungen dieses Salzes. Kupfersulfat giebt mit saurem arsenigsaurem Kalium ein Gemenge von *Kupferarsenit* und arseniger Säure. Zur Reinigung wird das Salz in Salzsäure gelöst, die Lösung stark verdünnt und dann mit Kalihydrat gefällt. Das Salz $2\,CuO, As_2O_3$ bildet ein hellgrünes, amorphes Pulver. Die intensiv blau gefärbte Lösung des Salzes in Kalihydrat scheidet beim Erwärmen momentan quantitativ Kupferoxydul ab, während das Filtrat Arsensäure enthält. Die intensiv blau gefärbte Lösung des Salzes in Ammoniak ist sehr beständig. Die Einwirkung des sauren arsenigsauren Kaliums auf Kupfersulfat entspricht der nachstehenden Gleichung: $K_2O\,.\,2\,AsO_3 + 2\,CuSO_4 + H_2O = 2\,CuO\,.\,As_2O_3 + As_2O_3 + K_2SO_4 + H_2SO_4$. Ebenso verläuft die Reaction zwischen Quecksilberoxydsalzen und saurem arsenigsaurem Kalium. Das reine *Mercuriarsenit*, $2\,HgO\,.\,As_2O_3$, bildet eine gelblich weiſse Substanz, die durch Licht eine partielle Reduction erfährt. Kalilauge, Ammoniak und kohlensaures Ammon zerlegen es. Quecksilberarsenit liefert mit überschüssiger Kaliumarsenitlösung einen ziegelrothen Niederschlag. *Mercuroarsenit*, $Hg_2O\,.\,As_2O_3$, bildet einen gelblichen Niederschlag mit ähnlichen Eigenschaften wie die Mercuriverbindung. Silbernitrat giebt mit saurem arsenigsaurem Kalium einen Körper von der Zusammensetzung: $3\,Ag_2O\,.\,As_2O_3$. Das *Silberarsenit* bildet kleine Nädelchen von hellgelber Farbe, die im Sonnenlicht grün, später schwarz werden. Mit Kali-

[1]) Ber. 27, 1019—1036.

lauge zersetzt sich das Salz im Sinne der Gleichung: $3\,Ag_2O.As_2O_3 + 6\,KOH = 4\,Ag + Ag_2O + 2\,AsO_4K_3 + 3\,H_2O$. Neutrales essigsaures Blei liefert mit saurem arsenigsaurem Kalium einen weifsen Niederschlag, dem arsenige Säure beigemengt ist. Durch Lösen in Essigsäure und Ausfällen mit Ammoniak wird die Verbindung gereinigt. Das *Bleiarsenit* entspricht der Formel $2\,PbO.As_2O_3$. Mit dreibasischem Bleiacetat giebt saures arsenigsaures Kalium eine weifse Verbindung $3\,PbO.As_2O_3$. Zinnchlorid und saures arsenigsaures Kalium liefern einen weifsen, voluminösen Niederschlag von Zinnoxydarsenit, $5\,SnO_2.2\,As_2O_3$. *Zinnoxydularsenit*, $3\,SnO.2\,As_2O_3$, bildet einen weifsen, käsigen Niederschlag. Beim Glühen zerfällt es gemäfs der Gleichung $3\,SnO.2\,As_2O_3 = 3\,SnO_2 + 2\,As + As_2O_3$. Ein *Titanylarsenit*, $5\,TiO_2.2\,As_2O_3$ (sandiges, krystallinisches Pulver), entsteht, wenn man zu einer möglichst neutralen Lösung von Titanylsulfat saures arsenigsaures Kalium im Ueberschufs zufügt. *Goldarsenit*, $3\,Au_2O.As_2O_3$, bildet einen roth gefärbten Körper, der beim Trocknen schwarz wird. *Platinarsenit*, $PtO_2.A_2O_3$, fällt als hellgelber Körper aus. *Palladiumarsenit*, $PdO_2.A_2O_3$, ist ein hellgelber, flockiger Niederschlag. *Chromarsenit*, $Cr_2O_3.As_2O_3$, fällt aus concentrirter Lösung mit arseniger Säure gemengt aus und läfst sich durch Lösen in Salzsäure und Ausfällen mit Ammoniak reinigen. *Uranarsenit*, $UrO_2.As_2O_3$, bildet einen hellgelben Körper, *Aluminiumarsenit*, $Al_2O_3.As_2O_3$, eine gallertartige Fällung, *Ferroarsenit*, $FeO.As_2O_3$, einen grünlich weifsen Niederschlag und *Ferriarsenit*, $Fe_2O_3.As_2O_3$, eine gelbe Verbindung. Saures arsenigsaures Kalium liefert mit verdünnter Nickellösung einen hellgrünen Niederschlag von *basischem Nickelarsenit*, $3\,NiO, 2\,As_2O_3$, Kobaltsalz bildet ein entsprechendes *Kobaltarsenit*, $3\,CoO, 2\,As_2O_3$. Einen schneeweifsen Körper erhält man mit Mangansulfat. Das Manganarsenit, $3\,MnO.2\,As_2O_3$, wird an der Luft schnell rosenroth. *Magnesiumarsenit*, $3\,MgO.As_2O_3$, *Zinkarsenit*, $3\,ZnO.As_2O_3$, krystallinischer Niederschlag, *Cadmiumarsenit*, $2\,CdO.As_2O_3$, weifser, schleimiger Körper, *Baryumarsenit*, $BaO.2\,As_2O_3$, weifser, flockiger Niederschlag, *Strontiumarsenit*, $3\,SrO.2\,As_2O_3$, bildet einen flockigen Körper und *Calciumarsenit*, $3\,CaO.2\,As_2O_3$, ein weifses Pulver. *Tr.*

Raoul Bouilhac. Einflufs der arsenigen Säure auf die Vegetation der Algen [1]. — Durch seine Untersuchungen zeigt Verfasser, dafs gewisse Algen in Nährlösungen vegetiren können, die Arsensäure enthalten. Solche Algen sind fähig, Arsensäure zu

[1]) Compt. rend. **119**, 929—931.

assimiliren. Fügt man Arsensäure zu einer phosphorsäurefreien Nährflüssigkeit, so können Culturen solcher Algen gedeihen; in diesem besonderen Falle ersetzen die Arseniate die Phosphate. *Tr.*

A. Stavenhagen. Ueber ein Kaliumdoppelsalz der Arsenigsäure und Schwefelsäure [1]). — Beim Eindampfen von 21,8 g K_2SO_4 und 3 g reinem K_3AsO_3 bis zur beginnenden Krystallisation schieden sich bei sehr langsamer Abkühlung kleine, stark glänzende Prismen ab, die hexagonalen Typus zeigten und der Formel $K_3AsO_3 . 10 K_2SO_4$ entsprachen. *Mr.*

Antimon.

J. B. Alzugaray. Verbesserungen in der Reduction von Antimonerzen, Legirungen und Salzen und Reinigung des dabei erhaltenen Metalls [2]). — Man schmilzt die antimonhaltigen Substanzen in einem Tiegel aus Thon, Graphit, emaillirtem Eisen oder anderem geeigneten Material, während ein Strom von Wasserstoff, Leuchtgas, Oelgas oder einem anderen reducirenden Gase durch die geschmolzene Masse geht. Das reducirte Antimon wird in eisernen Gefäſsen gesammelt und zum Zwecke der Reinigung und Abscheidung edler Metalle als Anode in einem elektrolytischen Bade benutzt, während Blei oder ein anderer guter Leiter Kathode ist. Als Elektrolyt dient eine Lösung, die eines oder mehrere Chloride von Antimon oder andere Antimonsalze nebst einem Chlorid der Alkalien oder alkalischen Erden oder eines Metalls oder ein Acetat oder Tartrat enthält und, wenn nöthig, angesäuert ist. Das an der Kathode ausgeschiedene reine Antimon wird geschmolzen und in Mulden gegossen. Die Unreinheiten sammeln sich an der Anode. *Op.*

Th. Mayer. Darstellung von Antimonfluorür-Alkalisulfat-Doppelsalzen [3]). — Die Antimonfluorür-Alkalisulfat-Doppelsalze der allgemeinen Formel $2 SbF_3 . M_2SO_4$ werden erhalten, wenn man Alkalisulfat auf mindestens die doppelte molekulare Menge von Antimonfluorür in Gegenwart von Säure, am besten Salzsäure, einwirken läſst. Auf diese Weise entstehen das Kalium-, Ammonium-, Natriumsulfat-Doppelantimonfluorür, von denen die beiden ersten gut krystallisiren. Die Salze enthalten etwa 13 Proc. Antimonoxyd mehr als die bisher bekannten; sie sind beständig, leicht löslich und wirken milde beim medicinischen Gebrauch. *Op.*

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1894, S. 165—166. — [2]) Engl. Pat. Nr. 15713; Chem. Soc. Ind. J. 12, 931. — [3]) D. R.-P. Nr. 76168.

Charles H. Herty. Gemischte Doppelhaloide von Antimon und Kalium [1]). — R. W. Atkinson [2]) erhielt, als er 1 Aeq. Antimontrichlorid mit 3 Aeq. Bromkalium oder 1 Aeq. Antimontribromid mit 3 Aeq. Chlorkalium zusammenbrachte, nicht zwei verschiedene isomere Salze, sondern nur denselben Körper in beiden Fällen. Verfasser hat nun Verbindungen, die Atkinson beschrieben und denen er die Formeln $Sb_2Cl_6 . Br_3K_3 + 2 H_2O$ und $SbCl_3 . BrK + H_2O$ zugetheilt hat, sorgfältiger geprüft, um zu entscheiden, ob diese Körper wahre chemische Verbindungen oder isomorphe Mischungen sind. Zu diesem Zwecke benutzte Verfasser Lösungen, die dasselbe Gewicht an Antimon und Kalium enthielten, deren Gehalt an Brom und Chlor aber verschieden gewählt wurde. Zunächst gemäfs der Formel $SbCl_3 . 3 KBr$ wurde eine Versuchsreihe angesetzt, bei der dieselbe Menge Antimonchlorid angewendet wurde und für verschiedene Mengen Bromkalium eine äquivalente Menge Chlorkalium zur Anwendung kam. Bei anderen Versuchsreihen wurde in jedem Falle dieselbe Menge Bromkalium, der obigen Formel entsprechend, verwendet und verschiedene Mengen Antimonchlorid durch äquivalente Mengen von Antimonbromid ersetzt. Die Lösungen wurden dann bei 35° über Schwefelsäure zur Krystallisation aufgestellt. Erst scheiden sich Chlorkalium und Bromkalium ab, dann kommen Krystalle, deren Farbe zwischen citronengelb und farblos schwankt, je nach dem Gehalte an Brom und Chlor. Die Zusammensetzung der einzelnen Krystalle war verschieden und hing von der Zusammensetzung der Lösungen ab. Es schien daher, als ob diese Verbindungen Mischungen von einfachen Halogenantimoniten seien. Nach Poggiale soll aus einer Lösung von $SbCl_3$ und $3 KCl$ in Wasser das Salz $SbCl_3 . 3 KCl$ krystallisiren. Verfasser hat nun Antimon- und Kaliumsalze, entsprechend den Formeln $SbCl_3 . 3 KCl$ und $SbBr . 3 KBr$, in wässeriger Lösung durch Stehen bei 35° krystallisiren lassen. Er erhielt jedoch in dem einen Falle ein in sechsseitigen farblosen Krystallen ausgebildetes Salz von der Formel $10 SbCl_3 . 23 KCl$, im anderen Falle gelbe, orthorhombische Krystalle von der Formel $10 SbBr_3 . 23 KBr$. Nach Atkinson soll beim Erhitzen der Verbindung $SbCl_3 . 3 KBr + 1^1/_2 H_2O$ auf 300° alles Antimon als Halogenverbindung sich verflüchtigen. Entsprechende Versuche des Verfassers zeigen, dafs dieser Procefs nicht quantitativ verläuft. *Tr.*

C. Serono. Ueber das Pyroantimonigsäurehydrat [3]). — Nach

---

[1]) Amer. Chem. J. 16, 490—499. — [2]) JB. f. 1883, S. 410. — [3]) Gazz. chim. ital. 24, 274—276.

den Angaben von Fresenius und Schaffner soll ein Pyroantimonigsäurehydrat von der Formel $Sb_2O_3 . 2H_2O$ entstehen, wenn man Antimontrisulfid mit Kalilauge kocht und zu der vom Kermesniederschlage abgegossenen Flüssigkeit so lange eine concentrirte Kupfersulfatlösung zufügt, bis Essigsäure in einer Probe der filtrirten Flüssigkeit keinen gelben, sondern einen weifsen Niederschlag erzeugt, alsdann filtrirt und mit Essigsäure fällt. Als Verfasser diesen Versuch wiederholte, ergab sich, dafs die resultirende Verbindung nicht das Hydrat der antimonigen Säure, sondern das Hydrat der Orthoantimonsäure ist, H_3SbO_4. Die Bildung dieser Verbindung kann nur durch eine Oxydation erklärt werden. Sauerstoff der Luft wirkt hierbei nicht, da man auch die genannte Verbindung in einer Wasserstoffatmosphäre erhält, die Oxydation wird vielmehr durch das Kupfersulfat bedingt. Es läfst sich demgemäfs auch Kupferoxydul nachweisen. *Tr.*

H. Baubigny. Der Antimonzinnober ist kein Oxysulfid[1]). — Strohl hat behauptet, dafs der durch Einwirkung von Natriumhyposulfit auf Antimontrichlorid gewonnene Antimonzinnober ein Oxysulfür von der Formel Sb_2O_3, Sb_2S_3 sei. Wagner hat dann später dafür die Formel Sb_2OS_2 aufgestellt. Verfasser zeigt nun durch diesbezügliche Versuche, dafs in der oben beschriebenen Verbindung einfach nur Sb_2S_3 vorliegt, dessen specielle Farbe von den Bildungsbedingungen abhängig ist. Oxysulfür wird bei dieser Reaction nicht gebildet. Enthält der aus Trichlorid dargestellte Zinnober Sauerstoff, so ist dies ein Zeichen, dafs er mit Oxychlorid vermischt ist. *Tr.*

H. Baubigny. Ueber den Kermesit[2]). — In einer früheren Abhandlung hat Baubigny gezeigt, dafs der Antimonzinnober nicht ein Oxysulfuret, sondern ein gewöhnliches Sulfid darstellt, also demnach nicht dem natürlichen *Kermesit* entsprechen würde. Da über die Zusammensetzung des letzteren nur eine einzige Analyse vorliegt, so hat Verfasser natürlichen Kermesit nochmals analysirt, kommt aber zu demselben Resultat, wie es Rose schon angegeben hatte. Der Kermesit ist ein Oxysulfuret von der Formel Sb_2OS_2. *Tr.*

Wismuth, Vanadin, Niob, Tantal.

Arved Blomquist. Eine Methode zur Wiedergewinnung des Wismuths aus Fällungs- und Waschflüssigkeiten bei der Bereitung

[1]) Compt. rend. 119, 687—690. — [2]) Daselbst, S. 737—740.

von Bismut. subnitric.[1]). — Zu diesem Zwecke werden Mutterlauge und die sechs bis acht zuerst ablaufenden Waschwässer in Demijohns gesammelt und mit ca. 150 bis 200 ccm rauchender roher Salzsäure versetzt. Das ausgeschiedene Oxychlorid wird gesammelt, ausgewaschen und nach Zugabe von Salzsäure mit Eisen oder Zink reducirt. Das reducirte Wismuthmetall wird durch Auswaschen möglichst von Chlor befreit und nach dem Trocknen mit pulverisirtem Harz (ein Viertel) gemischt und in einer eisernen Pfanne geschmolzen. Durch das Harz werden die letzten Reste des Oxychlorides reducirt. Die letzten Spuren von Chlor beseitigt man dadurch, dafs man das Metall nochmals mit wenig Kalihydrat schmilzt. Man erhält so chemisch reines Wismuth, falls das in Arbeit genommene Metall frei von Silber war. Aus den Mutterlaugen, die sich nach der Verarbeitung von 10 kg Wismuth ergaben, gelang es Verfasser, etwas mehr als 1000 g zurückzugewinnen. *Tr.*

R. Schneider. Ueber das Atomgewicht des Wismuths[2]). — Schon vor 43 Jahren hat Verfasser das Atomgewicht des Wismuths ermittelt und bei seinen Versuchen die Zahl 208 erhalten. 1859 hat Dumas aus einer mafsanalytischen Bestimmung des Chlors im Chlorwismuth das Atomgewicht des Wismuths 210 berechnet. Marignac ermittelte dasselbe 1883 zu 208,16, während in neuerer Zeit A. Classen die Zahl 208,90 (für $O = 16$) aufgestellt hat. Verfasser hat nun seine früheren Bestimmungen einer Revision unterworfen, indem er bei seinen Versuchen die Ueberführung des Wismuths in sein Oxyd zu Grunde legte. Auch eine Umwandlung des Dreifachjodwismuths in Oxyd durch Einwirkung von Quecksilberoxyd hat Verfasser geprüft, doch sind diese Versuche noch nicht als abgeschlossen zu betrachten. Behufs Reindarstellung von Wismuth ging Verfasser von Wismuthsubnitrat aus, das aus Wismuth von 99,745 Proc. bereitet war. Dasselbe wurde in Schwefelwismuth verwandelt und letzteres zur Beseitigung eventueller Spuren von Eisen längere Zeit mit verdünnter Salzsäure digerirt. Das so gereinigte Schwefelwismuth setzt man alsdann in Wismuthoxyd um mittelst Salpetersäure, entfernt durch Digestion mit Natronlauge die Schwefelsäure, löst dann das sorgfältig gewaschene Oxyd in Salpetersäure und verwandelt von Neuem das durch Krystallisation gereinigte Nitrat in das basische Salz. Schliefslich führt man letzteres durch Glühen in Oxyd über und reducirt dieses mittelst reinem Wasserstoffgas zu Wismuthmetall.

[1]) Pharm. Zeitg. 39, 107. — [2]) J. pr. Chem. [2] 50, 461—471.

Zur Umwandlung des Metalls, das in etwa linsengrofsen Stücken angewandt wurde, diente eine dreimal destillirte, völlig chlorfreie Salpetersäure (1,15), von der 100 ccm beim Verdampfen keinen wägbaren Rückstand hinterliefsen. Das Wismuth wurde unter Anwendung der gröfsten Vorsichtsmafsregeln gelöst, die Lösung auf dem Wasserbade abgedunstet, indem von Zeit zu Zeit zu dem Rückstande etwas Wasser zugefügt wurde und schliefslich im Luftbade erhitzt. Letzteres geschah mittelst eines besonderen Apparates, der das Hindurchsaugen eines Luftstromes ermöglichte. Um etwa fortgerissene Wismuthpartikelchen zurückzuhalten, waren bei diesem Apparate Vorlagen eingeschaltet, mittelst deren die flüchtigen Bestandtheile zurückgehalten werden konnten. Die Menge derselben nach der Umwandlung in Wismuthoxyd betrug bei den einzelnen Versuchen 0,001 bis 0,0035 g. Der Hauptrückstand des Wismuthoxydes wird schliefslich über freier Flamme bis zum constanten Gewichte erhitzt. Das Mittel von sechs Versuchen ergab unter Zugrundelegung von O = 16 für das Atomgewicht des Wismuths die Zahl 208,05. *Tr.*

J. B. Henderson. Einflufs der Magnetisirung und der Temperatur auf die elektrische Leitfähigkeit des Wismuths [1]). — Verfasser hat durch diese Untersuchung festgestellt, welche Beziehung zwischen Widerstand und Magnetisirung beim Wismuth besteht, indem er im Anschlufs an die Arbeit von Tomlinson, der eine Zunahme des Widerstandes bei der Längsmagnetisirung von Wismuthdrähten beobachtete, weit intensivere Felder benutzte und den Einflufs, den die Temperatur auf dieses Phänomen ausübt, berücksichtigte. Diese Beziehungen zwischen Widerstand, Feldintensität und Temperatur sind durch entsprechende Curven veranschaulicht. Auf die Einzelheiten dieser Arbeit, die Versuchsanordnung, sowie die einzelnen Versuchsergebnisse kann nicht näher eingegangen werden, es sei deshalb auf die Originalabhandlung verwiesen. *Tr.*

B. Fischer und B. Grützner. Zur Kenntnifs der Wismuthsalze [2]). — Verfasser haben untersucht, ob die einfache Methode zur Darstellung von basischem Wismuthsalicylat und Wismuthgallat, d. h. die Einwirkung berechneter Mengen Säure auf frisch gefälltes Wismuthhydroxyd sich auch zur Darstellung anderer Wismuthsalze verwenden läfst. Es zeigte sich hierbei, dafs die genannte Methode sich zur Darstellung des para- bezw. meta*kretosinsauren Wismuthoxydes* verwerthen läfst und wohlcharakterisirte

[1]) Ann. Phys. **53**, 912—923; Phil. Mag. **38**, 488—498. — [2]) Arch. Pharm. **232**, 460—466.

Wismuthsalze liefert von der Formel $C_6H_3.CH_3OH.COOBiO$, während man bei der o-Kresotinsäure ein Gemisch des Wismuthsalzes mit Wismuthoxyd erhält. Bei Anissäure, Benzoësäure und Zimmtsäure ist das Verfahren nicht anwendbar. Weinsäure liefert ein neutrales *weinsaures Wismuthoxyd*, $C_4H_4O_6.2Bi(OH)_2$, ein saures Salz von einheitlichem Habitus konnte nicht erhalten werden. Ein basisch salpetersaures Wismuthsalz nach der erwähnten Methode läfst sich wohl insofern bereiten, dafs es den Anforderungen des Deutschen Arzneibuches entspricht, doch ist der Procefs selbst bei Innehaltung gleicher Bedingungen nicht immer regelmäfsig, so dafs von einer derartigen Bereitungsweise abgesehen werden mufs. *Tr.*

Edgar F. Smith und Jos. G. Hibbs. Ueber die Einwirkung von Salzsäuregas auf vanadinsaures Natron[1]. — Verfasser haben pyrovanadinsaures Natrium der Einwirkung von Salzsäuregas zwischen Zimmertemperatur und 440° ausgesetzt und fanden, dafs es möglich ist, auf diese Weise Vanadinsäure aus ihren Salzen zu eliminiren. In der Kälte nahm das Salz eine rothbraune Farbe an, bei gelinder Hitze condensirten sich rothbraune Dämpfe an dem kälteren Ende des erhitzten Rohres zu einer röthlich braunen, öligen Flüssigkeit. Dieses flüchtige Product hat das Ansehen der Verbindung $2VO_2.3H_2O.4HCl$, die Berzelius durch Einwirkung von concentrirter Salzsäure auf Vanadinsäure erhalten hat. Sollte dies der Fall sein, was durch eine Analyse erst noch bestätigt werden mufs, so könnte die Umsetzung zwischen Vanadinsäure und Salzsäure durch folgende Gleichungen sich zum Ausdruck bringen lassen:

$$Na_4V_2O_7 + 4HCl = 4NaCl + V_2O_5.2H_2O$$
$$V_2O_5.2H_2O + 6HCl = 2VO_2.3H_2O.4HCl + Cl_2.$$

Verfasser wollen ferner noch feststellen, ob es mittelst dieser Reaction möglich sein wird, Vanadinsäure von gewissen Beimischungen, von denen sie sich nur schwierig befreien läfst, zu trennen. *Tr.*

Carl Friedheim. Beiträge zur Kenntnifs der complexen Säuren[2]. — Natriumpyrophosphat und Natriumhalbvanadat, $Na_4V_2O_7$, geben kein Vanadinphosphat. Läfst man Natriummetaphosphat auf normales Vanadat einwirken, so werden saure Vanadate und neutrale oder basische Orthophosphate gebildet. Ganz analog dem Natriummetaphosphat verhält sich zweifachsaures

[1] Zeitschr. anorg. Chem. 7, 41—42; Amer. Chem. Soc. J. 16, 578—580. — [2] Zeitschr. anorg. Chem. 5, 437—465.

phosphorsaures Natrium gegenüber dem normalen Natriumvanadat. Bei der Einwirkung von zweifachsaurem Kaliumphosphat auf normales Kaliumvanadat tritt intensive Gelbfärbung ein, es krystallisirt aber nicht nur, wie es bei den Natriumsalzen geschah, saures Vanadat aus, sondern es entstehen auch Luteo- und Purpureoverbindungen. Mischt man eine kaltgesättigte Lösung von KVO_3 mit einer ebensolchen von KH_2PO_4, so fällt ein dunkelrothes krystallinisches Pulver aus, das im Aeufseren dem früher beschriebenen Purpureosalz, $7K_2O, 12V_2O_5 . P_2O_5 + 26$ aq., entsprach, jedoch nicht als homogen sich erwies. Werden die erwähnten Lösungen, um das sofortige Auskrystallisiren des Purpureosalzes zu vermeiden, stark verdünnt gemischt und erwärmt, so scheiden sich nach dem Erkalten tief rothbraune, beinahe schwarz gefärbte, rechteckige Täfelchen aus, die der Formel $13K_2O . 22V_2O_5 . 2P_2O_5 + 58$ aq. entsprechen, dann Krystalle von der Zusammensetzung $15K_2O . 25V_2O_5 . 2P_2O_5 + 76$ aq. Hierauf scheidet sich Purpureosalz mit Vanadat und Luteosalz gemengt aus und schliefslich ein rein gelbes Product, $3K_2O . 2V_2O_5 . 2P_2O_5 + 5$ aq. Läfst man 1 Mol. KH_2PO_4 auf 1 Mol. KVO_3 in der Kälte reagiren, so scheidet sich beim Stehen der hell rothgelb gefärbten Lösung über Schwefelsäure das rothe, saure Vanadat, $3K_2O, 5V_2O_5 + 10$ aq., dann ein Gemenge von Purpureo- und Luteosalz und weiterhin das Luteosalz in seideglänzenden, gelben Krusten von der Formel $9K_2O$ $5V_2O_5 . 5P_2O_5 + 17$ aq. ab. Dampft man die Lösung von 1 Mol. KH_2PO_4 und 1 Mol. KVO_3 ein bis zur Ausscheidung eines gelben Productes, so erhält man die Verbindung $2K_2O . P_2O_5 . V_2O_5$. Wirkt 1 Mol. KH_2PO_4 auf 2 Mol. KVO_3 in der Kälte ein, so entsteht fast nur saures Vanadat, Spuren von Purpureosalz, jedoch kein Luteosalz. Bezüglich der Constitution der Purpureoverbindungen glaubt Verfasser, dafs in ihnen lediglich saure Vanadate vorliegen, in denen ein Theil der Vanadinsäure isomorph durch Phosphorsäure vertreten ist. Verfasser stellte Purpureosalz durch Einwirkung von Kaliumphosphat auf fünf Drittel vanadinsaures Kalium dar, indem er die Operation auf dem Wasserbade vornahm und soweit eindampfte, bis ein herausgenommener Tropfen krystallinisch erstarrte. Er erhielt hierbei die beiden Fractionen $6K_2O\ 11V_2O_5 . P_2O_5 + 33$ aq. und $7K_2O . 13V_2O_5 P_2O_5 + 38$ aq. Die erste Fraction stellt dann dar $11(K_2O . 2V_2O_5) + K_2O . 2P_2O_5$, die zweite Fraction $13(K_2O . 2V_2O_5) + K_2O . 2P_2O_5$, d. h. beide Fractionen sind das bekannte Divanadat des Kaliums, in dem ein Theil der Vanadinsäure isomorph durch Phosphorsäure vertreten ist. Beim Zusammenbringen von 1 Mol. KH_2PO_4 und 1 Mol. KVO_3

bilden sich neben anderen Producten weifse, krystallinische Verbindungen, die als Gemenge oder isomorphe Mischungen von KVO_3 und KH_2PO_4, durch K_2HPO_4 verunreinigt, zu betrachten sind. Wird KVO_3 und KH_2PO_4 bei Gegenwart von überschüssigem Kali eingedampft, so können überhaupt nur weifse Verbindungen entstehen. Was nun die gelben Verbindungen schliefslich betrifft, so ist der Körper $2K_2O.V_2O_5.P_2O_5$ als:

$$OP<^{OVO_2}_{(OK)_2}$$

zu betrachten; die ferner erhaltene Verbindung $3K_2O.2P_2O_5.2V_2O_5 + 5aq.$ könnte als Doppelsalz der bekannten Componenten:

$$OP<^{(OK)_2}_{OVO_2} + OP\begin{matrix} \diagup OK \\ -OH \\ \diagdown OVO_2 \end{matrix}$$

betrachtet werden, während der Körper $9K_2O.5V_2O_5.5P_2O_5$ ein Gemenge des beschriebenen Dikaliumvanadiumphosphats mit Vanadiumphosphat darstellt. *Tr.*

Edgar F. Smith und Philip Maas. Versuche mit den Oxyden von Columbium und Tantal[1]). — Die Oxyde des Niobs (Columbium) und Tantals wurden aus Columbit gewonnen. Erhitzt man Nioboxyd in einem Salzsäurestrome, so bildet sich ein weifses Sublimat von der Formel $3H_2O.Nb_2O_4.HCl$; bei analoger Behandlung mit gasförmigem Bromwasserstoff entstand ein gelblichrothes Sublimat, ein Hydroxybromid. Tantaloxyd zeigte bei gleicher Behandlung mit Chlor- bezw. Bromwasserstoff keine Veränderung. Erhitzt man 1 Thl. Nioboxyd mit 5 Thln. Magnesiummetall, so resultirt ein bläulich schwarz gefärbtes Product, das nach der Behandlung mit verdünnter Salzsäure bei der Analyse Werthe ergab, die es wahrscheinlich machen, dafs in dieser Verbindung das bisher noch nicht nachgewiesene Nb_2O_3 vorliegt. Tantaloxyd (1 Thl.) und Magnesium (5 Thle.) wurden in einem Rohre von böhmischem Glase verhältnifsmäfsig hoch erhitzt, wodurch eine heftige Reaction eintrat. Als das erkaltete Reactionsproduct mit Salzsäure behandelt wurde, hinterblieb ein bräunlichschwarzes Product von der Formel Ta_2O_4. Wird Tantaloxyd mit Aluminiumpulver im geschlossenen Rohre erhitzt, so bildet sich ein schwarzes Product, das ein aluminiumhaltiges Gemisch bildet. Ebenso entstanden keine einheitlichen Körper bei Einwirkung von Zink bezw. Magnesium auf Tantaloxyd. *Tr.*

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 7, 96—99.

Kohlenstoff.

Ed. Donath. Ueber neuere Ergebnisse der chemischen Forschung in ihrer Beziehung zur Metallurgie. I. Zur Chemie des Kohlenstoffs[1]). — Der Verfasser giebt eine Uebersicht über eine gröfsere Reihe neuerer Publicationen, die sich mit verschiedenen Seiten der Chemie des Kohlenstoffs beschäftigen. Nach einer eingehenden Schilderung der Entdeckung des Nickelcarbonyls, seiner Darstellung und Eigenschaften, sowie seiner Verwendung zur Extraction des Nickels aus seinen Erzen und zum Vernickeln geht der Verfasser über zu den Versuchen zur Darstellung des Eisencarbonyls und der Carbonyle anderer Metalle. Es folgen sodann die Untersuchungen über die Einwirkung von Kohlenoxyd auf fein vertheiltes Eisen und Mangan, sowie über das Verhalten des Kohlenoxydes bei höheren Temperaturen. Hieran schliefst sich die umfangreiche Besprechung einiger Arbeiten über die verschiedenen Modificationen des Kohlenstoffs, wobei der Verfasser Gelegenheit findet, seine Auffassung über die verschiedenen Formen des Kohlenstoffs und ihre Verhältnisse zu einander aus einander zu setzen. Ein weiterer Theil der Arbeit ist den Thatsachen gewidmet, die neuerdings für die Beurtheilung der Kohlenstoffmodificationen im Eisen in Betracht kommen. Zum Schlusse werden noch die Geschichte, die Darstellung und die Eigenschaften des Carborundums einer Besprechung unterzogen. Diese kurze Inhaltsangabe der Donath'schen Arbeit mag hier genügen, weil es nicht möglich erscheint, die vom Verfasser gegebene Uebersicht in noch kürzerer Form als dort wiederzugeben. Das Original bringt die Arbeiten verschiedener Autoren in Zusammenhang und giebt ein klares Bild über das behandelte Gebiet; für Interessenten sei deswegen auf dasselbe verwiesen. *Kpl.*

Henri Moissan. Ueber die Verdampfung des Kohlenstoffs[2]). — Bisher war die Verdampfung des Kohlenstoffs nur im elektrischen Lichtbogen bekannt; sie läfst sich aber noch auf anderem Wege bewirken. Wenn man ein Kohlerohr von etwa 1 cm innerem Durchmesser in einen elektrischen Ofen bringt, der durch einen starken Strom (2000 Amp. und 80 Volts) erhitzt wird, so sieht man das Innere des Rohres sich schnell mit einem sehr lockeren, schwarzen Filz anfüllen, der von verdichtetem *Kohlenstoffdampf* herrührt. Man kann den Kohlenstoffdampf auch sichtbar machen,

[1]) Oesterr. Zeitschr. Berg- u. Hüttenw. 42, 333—338 u. 348—353. — [2]) Compt. rend. 119, 776—781.

wenn man in das stark erhitzte Kohlerohr ein Schiffchen mit krystallisirtem Silicium bringt. Man sieht das Silicium schmelzen und ins Sieden gerathen, sein Dampf trifft mit demjenigen des Kohlenstoffs zusammen, und es bildet sich zwischen Schiffchen und Rohrwandung ein Netzwerk feiner Nadeln von Siliciumcarbid. Der Kohlenstoff geht unmittelbar aus dem festen in den dampfförmigen Zustand über, ohne sich vorher zu verflüssigen. Ein kleiner, mit einem fest schliefsenden Deckel versehener Kohletiegel, der zehn Minuten lang im elektrischen Ofen einer intensiven Hitze ausgesetzt worden war, ebenso das Kohleschiffchen, welches im Kohlerohr erhitzt wurde, zeigten niemals eine Spur von Schmelzung, viel weniger noch waren die einzelnen Gegenstände an einander geschmolzen. Jedoch war die ganze Masse in Graphit umgewandelt worden. Ebenso findet man nach dem Erhitzen von Zuckerkohle, Holzkohle, Retortenkohle nur Graphit vor, aber jede Art der Kohle hat ihre Form behalten, und man entdeckt nirgends eine geschmolzene Stelle. Auch die für den elektrischen Ofen verwendeten Kohleelektroden gehen an ihren vorderen Enden in Graphit über; bei einem Strom von 2200 Amp. und 70 Volts erstreckte sich diese Umwandlung bei einem Durchmesser der Elektroden von 5 cm auf eine Länge von 15 cm. Sind jedoch in den Kohlen Verunreinigungen enthalten, wie Metalloxyde, Kiesel- oder Borsäure, so beobachtet man häufig geschmolzene Stellen, welche indefs auf die Bildung der entsprechenden Carbide zurückgeführt werden müssen. — Der verdichtete Kohlenstoffdampf besteht gleichfalls aus Graphit, auf welche Weise auch die Verdichtung herbeigeführt wird. Im Besonderen hat Verfasser das Condensat untersucht, welches in dem oben erwähnten Kohlerohr erhalten wurde, ebenso den Niederschlag, welcher sich auf der positiven Elektrode abgesetzt hatte, und schliefslich ein Präparat, welches auf einem in den elektrischen Ofen eingeführten und von Wasser durchströmten Kupferrohr niedergeschlagen worden war. In allen Fällen wurde reiner Graphit gefunden, welcher kaum Spuren von Asche hinterliefs und die Dichte 2,10 besafs. Bei der Untersuchung des Beschlages, welcher sich nach längerer Brenndauer an den Wandungen der Birnen von elektrischen Glühlampen absetzt und von einer Verflüchtigung des Kohlenstoffs des Kohlefadens herrührt, stellte es sich heraus, dafs dieser Beschlag, abgesehen von einigen Krystallen von Siliciumcarbid und von Kieselsäure, im Wesentlichen aus Graphit bestand, wie unter anderem durch seine Ueberführbarkeit in Graphitoxyd bewiesen wurde. Betrachtet man die Bruchstellen

eines solchen Fadens, der zerrissen ist, unter dem Mikroskop, so findet man die beiden Enden nicht geschmolzen, sondern ausgefasert und mit kleinen Graphitkrystallen bedeckt. Somit verflüssigt sich der Kohlenstoff weder im Vacuum noch unter gewöhnlichem Druck, sondern geht unmittelbar aus dem festen in den dampfförmigen Zustand über, und der gasförmige Kohlenstoff liefert bei der Umwandlung in die feste Form stets Graphit. Trotzdem ist Verfasser der Ansicht, dafs der Kohlenstoff auch in den flüssigen Zustand überführbar sei und zwar unter hohem Druck. Er verweist darauf, dafs am Cap und in Brasilien Diamanten gefunden werden, welche, ohne eine Spur von Krystallisation, die Form von länglichen, erstarrten Tropfen haben. Diamanten von ähnlichem Aussehen hat auch er erhalten, als er die Lösung von Kohlenstoff in Eisen durch Einstellen in Blei abkühlte. *Kp.*

Henri Moissan. Untersuchung der verschiedenen Graphitvarietäten[1]). — *Graphit* ist unter gewöhnlichem Druck bei hoher Temperatur die beständige Modification des Kohlenstoffs; sie ist vornehmlich durch ihre Oxydirbarkeit zu Graphitoxyd vermittelst Kaliumchlorat und Salpetersäure charakterisirt. Die untersuchten Graphitvarietäten wurden auf zwei verschiedenen Wegen hergestellt, einerseits durch Einwirkung hoher Temperaturen auf Kohlenstoff, andererseits durch Krystallisation von Kohlenstoff aus metallischen Lösungsmitteln. Der aus Diamant durch Erhitzen erhaltene Graphit ist krystallisirt und geht leicht in Graphitoxyd über; schwieriger gelingt diese Umwandlung bei dem auf der positiven Elektrode sublimirten Graphit (vergl. das voranstehende Referat). Der auf dem gekühlten Kupferrohr niedergeschlagene Graphit ist schön krystallisirt und leicht oxydirbar. Die Graphite aus Zuckerkohle und aus Holzkohle zeigen die Form des ursprünglichen Materials und sind nicht krystallisirt; der erste wird leicht, der andere schwer durch das Oxydationsgemisch angegriffen. — Die Krystallisation des Kohlenstoffs aus metallischen Lösungsmitteln gelingt nach zwei verschiedenen Methoden, entweder indem man den mit dem geschmolzenen Metall verbundenen Kohlenstoff durch einen anderen einfachen Stoff verdrängt, oder indem man sich den Unterschied der Löslichkeit des Kohlenstoffs in geschmolzenen Metallen bei hoher und niederer Temperatur zu Nutze macht. Verfasser hat zunächst die zweite Methode befolgt. Zur Darstellung der Graphite aus den Metallen wurde zunächst das Carbid des betreffenden Metalles dargestellt und dieses im

[1]) Compt. rend. **119**, 976—980.

elektrischen Ofen mit Kohlenstoff gesättigt. Darauf wurde der Tiegelinhalt mit einem trockenen Chlorstrom bei Rothgluth behandelt und der verbliebene Rückstand, ein Gemenge von amorpher Kohle und von Graphit, mit rauchender Salpetersäure digerirt, welche nur den amorphen Kohlenstoff zerstört. Der zurückbleibende Graphit wird dann noch mit siedender Fluorwasserstoffsäure, danach mit warmer Schwefelsäure behandelt, schliefslich gewaschen und getrocknet. Die Graphite aus Aluminium, Mangan, Nickel, Wolfram, Molybdän und Uran sind schön, derjenige aus Chrom weniger gut krystallisirt; die aus Zirkonium und Vanadium erhaltenen Proben hatten kein krystallinisches Aussehen. Die Angreifbarkeit der Graphite durch das Oxydationsgemisch nimmt mit steigendem Schmelzpunkte des Metalles ab, aus welchem sie entstanden. So werden die Graphite aus Aluminium, Mangan und Nickel leicht oxydirt; dagegen erweisen sich die aus den übrigen, oben genannten Metallen erhaltenen Präparate um so beständiger, je höher das zugehörige Metall schmilzt. Der Graphit aus Vanadium, dem am schwersten zu verflüssigenden Metall, unterliegt auch am schwierigsten der Oxydation. Es giebt somit mehrere Varietäten von Graphit, gleichwie es mehrere Varietäten amorphe Kohle und Diamant giebt. Die Dichte schwankt zwischen 2,10 und 2,25; die Verbrennungstemperatur im Sauerstoff liegt bei ungefähr 660°. Durch Erhöhung der Temperatur kann man einen leicht oxydirbaren Graphit in einen weit beständigeren umwandeln. *Kp.*

Henri Moissan. Ueber die Darstellung einer aufquellbaren Graphitvarietät [1]). — Die Abhandlung stimmt in ihrem Inhalte mit einer gleichbetitelten Abhandlung überein, welche Verfasser im vorigen Jahre in den Comptes rendus veröffentlicht hat [2]). *Kp.*

Henri Moissan. Untersuchung der Graphite des Eisens [3]). — Verfasser hat die verschiedenen Graphitvarietäten studiren wollen, welche sich aus ein und demselben Metall unter den verschiedenen Bedingungen der Temperatur und des Druckes bilden, und hat dazu das Eisen, als das Wichtigste unter den Metallen, ausgewählt. Der *Graphit aus grauem Roheisen*, welcher bei einer Temperatur von etwa 1150° entsteht, besitzt eine Dichte von 2,17, verbrennt im Sauerstoff bei 670° und bildet kleine hexagonale Krystalle, sowie regellose, glänzende Massen mit lebhaftem Bruch von grauschwarzer Farbe. Er wird sehr leicht zu Graphitoxyd

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] **11**, 837—840. — [2]) Vgl. JB. f. 1893, S. 389—390. — [3]) Compt. rend. **119**, 1245—1250.

oxydirt. Unter Umständen wurden Graphitpräparate erhalten, welche nur 80 bis 85 Proc. Kohlenstoff, 1,30 Proc. Asche, dagegen 0,15 bis 0,80 Proc. Wasserstoff und manchmal noch Stickstoff enthielten. Verfasser ist der Ansicht, dafs bei der Herausarbeitung des Graphits aus dem Metall, in welchem er sich gebildet hat, durch Einwirkung der Säuren auf gleichfalls noch vorhandenen amorphen Kohlenstoff eine complexe Verbindung aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und selbst Stickstoff entsteht, welche bei einer Temperatur von 400° noch beständig ist. — Zur Darstellung des *Graphits aus weichem Eisen* wurde dies in einem Kohletiegel mit Zuckerkohle mittelst eines Bogens von 2000 Amp. und 60 Volts während zehn Minuten erhitzt. Bei dieser starken Erhitzung löst das Eisen grofse Mengen Kohlenstoff auf, es verliert seine Flüssigkeit und geht in einen zähen Zustand über, so dafs der Tiegel mit seinem Inhalte umgedreht werden kann, ohne dafs etwas ausfliefst. Der so erhaltene Graphit bildet sehr voluminöse, glänzende, schön schwarze, oft sehr regelmäfsige Krystalle von der Dichte 2,18. Er verbrennt im Sauerstoff bei ungefähr 650°, besteht zu 99,15 Proc. aus Kohlenstoff und enthält nur 0,17 Proc. Asche und 0,28 Proc. Wasserstoff. Er ist somit viel reiner, als der Graphit aus Roheisen. Entsprechend der hohen Temperatur, bei welcher dieser Graphit entstanden ist, erweist er sich bei der Oxydation sehr beständig. — Um den Einflufs des Druckes zu untersuchen, wurde das mit Kohlenstoff gesättigte, flüssige Eisen sammt dem glühenden Tiegel unmittelbar durch Eintauchen in kaltes Wasser abgekühlt. Der entstandene Graphit war glänzend und von schön schwarzer Farbe, besafs jedoch eine ganz andere Form, wie die bisher beobachteten Graphite. Theils bildete er gedrungene Krystalle mit stumpfen Winkeln, theils regellose Massen, deren abgerundete Formen auf eine beginnende Schmelzung hindeuteten. Die Dichte betrug 2,16, die Verbrennungstemperatur in Sauerstoff lag bei ungefähr 660°. Der Graphit enthielt 1,29 Proc. Asche und 0,64 Proc. Wasserstoff und war schwer oxydirbar. Der Graphit, welcher durch Verdrängung des Kohlenstoffs aus Eisencarbid vermittelst Silicium gewonnen wird, hat die Dichte 2,20, bildet schöne, regelmäfsige Krystalle, enthält 98,82 Proc. Kohlenstoff, 0,85 Proc. Asche, 0,20 Proc. Wasserstoff und wird leicht oxydirt. In allen bisher untersuchten Graphiten wurde Wasserstoff gefunden. Um nachzuweisen, dafs dieser nicht ursprünglich in dem Graphit enthalten ist, wurde eine Probe, welche durch Krystallisation aus Eisen gewonnen und einer weiteren Reinigung nicht unterworfen worden war,

zehn Stunden lang im Vacuum auf 500° erhitzt und dann verbrannt. Hierbei entstand kein Wasser. Der Graphit ist somit um so reiner und beständiger, je höher die Temperatur war, bei der er sich bildete. *Kp.*

H. N. Warren. Die physikalischen Eigenschaften einiger aus verschiedenen Metallen durch Zersetzung mit verdünnten Säuren abgeschiedenen Graphite [1]). — Beim Auflösen eines durch Kohle aus dem Oxyd reducirten Mangans in Säuren verbleibt Graphit von brauner Farbe in ziemlich grofsen Blättern, welche bisweilen durchscheinend sind und sich nur schwer oxydiren lassen. Auch Graphit aus Ferromangan ist braun und schwer verbrennlich. Graphit aus gegossenem Chrom ähnelt sehr dem Silicium, und ist nur beim Erhitzen in reinem Sauerstoff verbrennlich. Die verschiedenen Graphitmodificationen sind in einander verwandelbar. *Kpl.*

Henri Moissan. Untersuchungen über das Eisen von Ovifak [2]). — Eine inhaltlich gleiche Abhandlung hat Verfasser unter derselben Ueberschrift im vorigen Jahre in den Comptes rendus veröffentlicht [3]). *Kp.*

Henri Moissan. Ueber die Darstellung von Kohlenstoff unter starkem Druck [4]). — Die Abhandlung stimmt in ihrem Inhalte mit einer gleichbetitelten Abhandlung überein, welche Verfasser im vorigen Jahre in den Comptes rendus veröffentlicht hat [5]). *Kp.*

H. Mehner in Charlottenburg. Künstlicher Kohlenkörper und Verfahren zu seiner Herstellung. D. R.-P. Nr. 77017 [6]). — Der Kohlenkörper besteht aus Grude und einem Bindemittel und besitzt aufserdem eine aus Holzkohle und Salpeter oder einem anderen sauerstoffreichen Körper zusammengesetzte Anzündemasse. *Sd.*

A. Schneller und W. J. Wifse. Gewinnung von Rufs aus Kohlenstoffverbindungen [7]). — Durch Anwendung elektrischer Ströme von sehr hoher Spannung (10000 bis 40000 Volt) gelingt es, gasförmige, flüssige und feste Kohlenwasserstoffe zu zersetzen und die Kohle in feinster Vertheilung auszuscheiden. Man bringt die zu zersetzenden Kohlenwasserstoffe oder die Verbindungen, aus denen die Kohle auszuscheiden ist, in einem Behälter, der mit Elektroden ausgerüstet ist, derartig unter, dafs die Entladung

---

[1]) Chem. News 69, 291. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 11, 865—867. — [3]) Vgl. JB. f. 1893, S. 383. — [4]) Bull. soc. chim. [3] 11, 6—11. — [5]) Vgl. JB. f. 1893, S. 379—381. — [6]) Patentbl. 15, 858. — [7]) D. R.-P. Nr. 74270.

quer durch die Masse geht. Der Apparat, in welchem der Procefs vor sich geht, besitzt an seinem Boden eine Ableitung nach einem Sammelgefäfs, das mit einer Pumpe in Verbindung steht, welche die mit Zersetzungsproducten gemischte Flüssigkeit beständig absaugt und nach einer Dampfpresse drückt. Am Ausgang der Dampfpresse befindet sich zur Abkühlung der Flüssigkeit wieder ein Sammelgefäfs, welche nun von Neuem in den oberen Theil des Zersetzungsapparates eingeführt wird. Hierdurch kann ein beständiger Kreislauf für eine bestimmte Menge von Rohmaterial erzielt werden, in der Weise, dafs aller zersetzbarer Kohlenstoff ausgeschieden wird, wodurch z. B. aus Rohpetroleum als Zersetzungsproduct Kienrufs gewonnen wird. *Op.*

Dosmond. Ueber die gasförmigen Zersetzungsproducte, welche sich beim Erhitzen der Holzkohle auf hohe Temperatur und bei Luftabschlufs bilden [1]. — Verfasser wollte durch Ueberleiten von Kohlensäure über Holzkohlen, welche in eisernen Retorten zur Rothgluth erhitzt wurden, Kohlenoxyd gewinnen. Er fand jedoch, dafs es unmöglich war, die Kohlensäure von einem Gasometer aus über die Kohlen zu leiten wegen des Druckes, der sich in den Retorten entwickelte, und dafs die Kohlen ihrerseits beim Erhitzen ein Gasgemisch lieferten, welches aus 9,14 Proc. Kohlensäure, 0,26 Proc. Sauerstoff, 18,08 Proc. Kohlenoxyd, 49,11 Proc. Wasserstoff, 16,04 Proc. Methan und 7,37 Proc. Stickstoff bestand. Die Menge des entwickelten Gasgemisches schwankte zwischen 170 bis 250 Liter auf 1 kg angewandter Kohle. Die beim Erhitzen zurückgebliebene Kohle sah gewöhnlicher Kohle zum Verwechseln ähnlich. Die gasförmigen Producte entstehen durch Zersetzung organischer Körper, die in der Kohle enthalten sind. *Kp.*

A. Verneuil. Einwirkung von Schwefelsäure auf Holzkohle [2]. — Verfasser hat in dem schwarzen, bei der Behandlung von Holzkohle mit Schwefelsäure verbleibenden Rückstande zwei organische Säuren, *Mellithsäure* und *Benzolpentacarbonsäure*, aufgefunden. Auf 100 g Holzkohle wurden 1400 g Schwefelsäure in Anwendung gebracht und dafür Sorge getragen, dafs die Temperatur nicht über 300° stieg. Die Reaction ist nach etwa sechs Stunden beendet. Der Rückstand löste sich theilweise in Wasser zu einer tiefbraunen Flüssigkeit. Diese wurde von noch vorhandener Schwefelsäure befreit, dann zur Trockne gedampft, der stark sauer reagirende Rückstand wiederum in Wasser auf-

[1] Compt. rend. **119**, 733—735. — [2] Daselbst **118**, 195—198; Bull. soc. chim. [3] **11**, 120—124.

genommen, die Lösung mit Ammoniak versetzt, von den ausfallenden Metalloxydhydraten abfiltrirt und das Filtrat eingeengt. Es krystallisirt dann das Ammoniaksalz der Mellithsäure, welches durch mehrmaliges Umkrystallisiren rein erhalten wird. Die Ausbeute beträgt 4 g auf 100 g angewandter Kohle. Die Mutterlauge von dem mellithsauren Ammonium enthält die Benzolpentacarbonsäure. Zu ihrer Gewinnung werden die in der Lösung verbliebenen Ammoniaksalze in die Baryumsalze verwandelt, diese in Salzsäure gelöst und die Lösung fractionirt mit Aetzbaryt gefällt. Die ersten beiden Fällungen waren krystallisirt und wurden allein weiter untersucht. Sie wurden durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Salzsäure von braunen Beimengungen befreit und dann durch Schwefelsäure zerlegt. Die so erhaltene Säure erwies sich in allen Eigenschaften mit der Benzolpentacarbonsäure als identisch. Die Ausbeute erreichte 3 g auf 100 g angewandter Kohle. Verfasser läfst es schliefslich unentschieden, ob die aufgefundenen Säuren sich wirklich aus der Kohle gebildet haben, oder ob sie nicht ihren Ursprung der Oxydation von wasserstoffhaltigen Körpern verdanken, welche in Folge einer unvollständigen Verkohlung in der Holzkohle immer vorhanden sind. *Kp.*

G i r a u d. Ueber die Einwirkung der Schwefelsäure auf Kohle [1]). — Bei der Darstellung der schwefligen Säure aus Schwefelsäure und Holzkohle wird manchmal die Bildung weifser Krystalle im Kolbenhalse beobachtet. Wenn man einen Ueberschufs an Kohle anwendet und die Operation bis zur völligen Beendigung der Gasentwickelung durchführt, so erhält man ein reichliches Sublimat, welches die ganze Oberfläche des Kolbens überzieht und unter Umständen die Gasentbindungsröhren verstopft. Zur Reinigung wird das Product in wenig kochendem Wasser gelöst, die schweflige Säure durch Kochen verjagt, die Schwefelsäure mit Chlorbaryum gefällt, filtrirt und das Filtrat zur Trockne verdampft. Beim Erkalten liefert die in der Hitze bereitete alkoholische Lösung des Rückstandes kleine farblose, leicht in Wasser und Alkohol und ohne Zersetzung in kochender Schwefelsäure und Salpetersäure lösliche Krystalle, welche an der Luft verwittern und sich als *Pyromellithsäure* erweisen. Beim Erhitzen wandelt sich die Säure in das Anhydrid um, welches in langen Nadeln sublimirt und gegen 280° schmilzt. Beim Erhitzen mit Phenol und Schwefelsäure entsteht ein Phtaleïn. Eine bis zur Weifsgluth erhitzte Holzkohle sowie Koks geben beim Erhitzen

[1]) Bull. soc. chim. [3] 11, 389—391.

mit Schwefelsäure keine Pyromellithsäure; dieselbe entsteht daher wahrscheinlich aus einem Wasserstoff und Sauerstoff enthaltenden Körper, welcher in der gewöhnlichen Holzkohle vorhanden ist. Aus Substanzen, welche reicher an Wasserstoff und Sauerstoff als die Holzkohle sind, wie z. B. Zucker und Cellulose, entstand gleichfalls Pyromellithsäure, jedoch in sehr geringer Ausbeute; Steinkohle dagegen gab etwa 5 Proc. ihres Gewichtes an Pyromellithsäure. *Kp.*

G. Arth. Einige Versuche über die Veränderung von Steinkohlen unter Wasser [1]). — Fayol hatte früher mitgetheilt, dafs die Steinkohle von Commentry von Wasser kaum verändert wird. Bei Gelegenheit eines Processes in Nancy wurde Verfasser veranlafst, sich mit dieser Frage zu beschäftigen. Es wurden drei Proben Steinkohle verschiedener Herkunft untersucht; dieselben wurden in kleine Stücke gestofsen, die steinigen Antheile ausgelesen, die zurückbleibenden Stücke nochmals zerstofsen und schliefslich durch Sieben vom Staube befreit. Das so erhaltene Material enthielt nach den Analysen nur eine sehr geringe Menge mineralischer Bestandtheile. Einzelne Proben davon wurden zwölf Monate lang theils unter fliefsendem, theils unter stehendem Wasser, theils an der Luft aufbewahrt und danach von Neuem der Analyse unterworfen; zugleich wurde der Heizwerth in der calorimetrischen Bombe von Mahler bestimmt. Die beobachteten Aenderungen sowohl in der Zusammensetzung der organischen Materie, als auch im Heizwerth sind indessen nur gering, so dafs sie in der Praxis bei einer Dauer von zwölf Monaten vernachlässigt werden können; gleichwohl treten sie nicht gänzlich zurück. Die Einwirkung der Luft auf die Kohle ist gröfser, als die des Wassers; sie bleibt aber auch gering, wenn dafür gesorgt ist, dafs eine Erwärmung nicht eintreten kann. *Kp.*

W. McConnel. Ueber den Gasgehalt der Kohle [2]). — Bei der Untersuchung über den Gasgehalt der Kohle wurde unterschieden zwischen Stückkohle und Kohlenstaub. — Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, dafs man das Material zunächst in ein Gefäfs brachte, welches sodann evacuirt wurde. Hierauf erhitzte man das Gefäfs auf bestimmte Temperaturen, fing das sich entwickelnde Gas auf, bestimmte das Volumen und analysirte es in der üblichen Weise. Fünf Proben Stückkohle von der Grube Ryhope wurden bei Temperaturen von 40 bis 100° zwischen 5

[1]) Bull. soc. chim. [3] 11, 619—622. — [2]) Eng. 57, 144; Ref.: Oesterr. Zeitschr. Berg- u. Hüttenw. 42, 260—262.

und 44 Stunden erhitzt. Für 100 g Kohle wurden 81,8 ccm Gas von der folgenden Zusammensetzung (I) erhalten:

I.	Vol.
Kohlensäure . . . . =	0,72
Sauerstoff . . . . =	9,41
Gase der Methanreihe . . =	16,91
Andere Kohlenwasserstoffe =	0,00
Stickstoff . . . . =	72,95
	99,99

II.	Vol.
Kohlensäure . . . . =	0,8[illegible]
Sauerstoff . . . . =	6,9[illegible]
Kohlenoxyd . . . . =	Spu[illegible]
Gase der Methanreihe . . =	18,4[illegible]
Andere Kohlenwasserstoffe =	1,1[illegible]
Stickstoff . . . . =	72,7[illegible]
	100,0[illegible]

Als dieselbe Kohle zu feinem Pulver zerkleinert und 26 Stunden auf 100° erhitzt wurde, resultirten aus 208 g 109 ccm Gas, welches die oben stehende Zusammensetzung (II) hatte. Bei 100° entweicht das Gas aus der Kohle noch nicht vollständig. Als aus 100 g Ryhopekohle durch längeres Erhitzen auf 100° bereits 122,2 ccm Gas ausgetrieben waren, erhitzte man dieselbe nochmals 14 Stunden lang auf 130° und sodann auf 184°. Hierbei wurden noch 20 resp. 7 ccm Gas gewonnen. Nach dem Pulvern wurde dieselbe Kohle auf 100° erhitzt, wobei sich wieder 34 ccm Gas entwickelten. Es kamen noch zur Untersuchung Dampfkesselkohle von der Grube Seaton Delaval, sowie Kohlenstaub der Backworth-Grube in Northumberland. Die Gase aus diesen Proben hatten natürlich wesentlich andere Zusammensetzung als die aus der Ryhopekohle. *Kpl.*

P. Dvorkowitz. Die Destillation von Torf[1]). — Der Verfasser führt zunächst Ansichten über die Bildung des Torfes an, welche dahin gehen, dafs Torf durch einen Fermentationsprocefs von Wasserpflanzen und nicht aus untergegangenen Wäldern entstanden sei, da die Stämme gewöhnlich einige Fufs über dem Torfboden liegen. Eine künstliche Nachahmung dieses Processes an Wasserpflanzen beweist sogar diese Annahme. Gebraucht wird Torf als Heizmaterial in einer ganzen Reihe von Betrieben, namentlich in Deutschland in der Eisen- und der Glasindustrie. In Luzern werden sogar die Locomotiven mit Torf geheizt. Ebenso ist Torf in Rufsland bei den verschiedensten Industriezweigen im Gebrauche. Dann wird er als Desinfectionsmittel und als Conservirungsmittel für Fleisch und Eier, endlich in Folge seiner faserigen Beschaffenheit zur Herstellung billiger Gewebe benutzt. Als Heizmaterial ist Torf wegen seines hohen Wasser- und Aschengehaltes im Vergleich zur Kohle nur unvortheilhaft zu verwenden.

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 13, 596—607.

Es ist deshalb wichtig, das Wasser zu entfernen und eine theilweise Verkokung des Torfes herbeizuführen. Diese Verkokung wurde zunächst im Anfange des 18. Jahrhunderts in Haufen (Meilern) erzielt; später von der Mitte dieses Jahrhunderts an in Oefen, die, nachdem der Torf zu heller Flamme entzündet worden war, geschlossen wurden, so dafs unter Luftabschlufs trockene Destillation eintrat. Der älteste Ofen war von Lange construirt, eine verbesserte Construction fand Hahnemann, bei der in einem runden Schacht der Torf von oben angezündet wurde und, nach luftdichtem Abschlufs des Ofens, die Gase von unten abgezogen wurden, um in Condensatoren geleitet zu werden. Auf einem ähnlichen Principe beruhte ein von Moreau, père et fils, erfundener Ofen. Dann hat man Oefen construirt, in welchen der Torf mit überhitztem Wasserdampf behandelt wurde. Der Verfasser beschreibt dann eingehend einen von ihm erfundenen Ofen, welcher gestattet, bei niedriger Temperatur mit Hülfe eines indifferenten Gases alle flüchtigen Nebenproducte aus dem Torf ohne Zersetzung auszubringen, während reiner Koks zurückbleibt. Dieser Ofen enthält mehrere Retorten, welche aufsen mit Generatorgas, im Inneren, wo sich der Torf befindet, mit Wassergas geheizt werden. Das Wassergas bringt alle flüchtigen Substanzen aus, welche in Condensatoren verdichtet werden. Es sind dies Paraffinöl, Essigsäure, Ammoniak und Gas. Um diese Verkokung praktisch durchführen zu können, ist es aber vor Allem nöthig, das Wasser, welches der Torf zu 85 bis 90 Proc. enthält, möglichst auszupressen, um auch die in ihm gelösten Salze zur Verminderung des Aschengehaltes des gewonnenen Koks zu entfernen. Um diesen Procefs nicht allzusehr zu vertheuern, müssen die Moore einer guten Drainage unterzogen werden. *Ltm.*

A. Vivien. Studien über Brennmaterialien [1]. — 1 kg Kohle gebraucht — unter Berücksichtigung aller Umstände — zur vollständigen Verbrennung 12,80 cbm Luft, während 1 kg Wasserstoff 38,37 cbm erfordert. Jeder Luftüberschufs erniedrigt die erzielte Temperatur erheblich; ebenso werden durch Feuchtigkeit der Kohle Verluste herbeigeführt. Wenn man also genaue Analysen der Kohle besitzt und ihren Heizwerth kennt, so kann man auch berechnen, welche ausnutzbare Wärme man erzielen kann. Da alle diese Angaben aber nur schwierig und mühevoll zu erlangen sind, so schlägt der Verfasser eine andere Methode zur Ermittelung dieses Werthes vor. — Berücksichtigt man die durch-

[1]) Zeitschr. Ver. Rüb.-Ind. [N. F.] 31, 907—921.

schnittliche Zusammensetzung der aus den üblichen Kohlensorten entstehenden flüchtigen Kohlenwasserstoffe, so findet man, dafs der absolute Heizwerth derselben pro Kilogramm 11213 cal. beträgt, während er für Kohle 8080 cal. ist. Wenn man also den Gehalt einer Kohle an Kohlenwasserstoffen (a) und an aschefreier Kohle (b) ermittelt, so ergiebt sich als Heizwerth derselben $11213 . a + 8080 . b$. — Die so berechneten Werthe sind meistens etwas höher als die direct calorimetrisch mit der Mahler'schen Bombe bestimmten. Da aber für technische Zwecke absolute Genauigkeit nicht erforderlich ist, so kann man sich auf die einfache Ermittelung der Kohlenwasserstoffe und der aschefreien Kohle beschränken, um den Heizwerth zu finden. Die nach der obigen Formel berechnete Heizwärme ist bezogen auf Verbrennung des Wasserstoffs zu Wasser von 0°, was für die Praxis nicht zutrifft, weil der Wasserdampf nicht condensirt wird, es mufs also die Verdampfungswärme abgezogen werden. Um diese Fehlerquelle zu corrigiren, wird vorgeschlagen, anstatt der Zahl 11213 rund 10000 zu benutzen. Für die Praxis ist es noch zweckmäfsiger, den Werth der Kohle auszudrücken durch die Angabe der durch 1 kg derselben verdampfbaren Wassermenge. Für den Fall, dafs man aus Wasser von 93° Dampf von 5 Atm. Spannung erzeugt, erhält man diese letztere Zahl, wenn man die „übertragbare Wärme“ durch 560 dividirt. — Die „übertragbare Wärme“ erhält man aus dem oben berechneten Heizwerth, wenn man alle einzelnen Wärmeverluste abzieht. Ist nun der Procentgehalt des Brennmateriales an Kohlenstoff = C, an Kohlenwasserstoffen = $C_n H_m$, an Feuchtigkeit = W, an Asche = G, so ist der Heizwerth $= 8080 \cdot \frac{C}{100} + 10000 \frac{C_n H_m}{100} - \frac{637 W}{100}$. Wenn man nun voraussetzt, dafs die in die Feuerung eintretende Luft eine Temperatur von 20° und die austretenden Gase eine solche von 320° haben, so sind noch von dem „Heizwerth“ die folgenden Gröfsen abzuziehen: 1. Die Wärmeverluste, die dadurch entstehen, dafs die aus fester Kohle gebildete Kohlensäure und der Stickstoff beim Austritt aus der Feuerung 300° wärmer sind als die Luft beim Eintritt. Dies sind für 1 kg Kohlenstoff 887,25 cal. 2. Die Wärmeverluste für die Verbrennungsgase der Kohlenwasserstoffe, welche pro Kilogramm 1095,5 cal. betragen. 3. Die Verluste, die herbeigeführt werden durch die bereits in der Luft vorhandene Kohlensäure und den Wasserdampf, und welche sich pro Kilogramm Brennmaterial etwa auf 150 cal. belaufen. 4. Die für die Ueberhitzung (von 100 auf 320°) der im Brennmaterial

enthaltenen Feuchtigkeit nothwendige Wärme, etwa 96 cal. pro Kilogramm Wasser. 5. Die durch die heifse Asche nutzlos abgeführte Wärme, welche bei 500° Aschentemperatur beträgt:

$$\frac{G}{100} . 0,20 . 500 = 100 \text{ cal.}$$

pro Kilogramm Asche. 6. Den durch den Luftüberschufs verursachten Wärmeverlust. Beträgt der Luftüberschufs gerade das Doppelte des erforderlichen Luftquantums, so wird dadurch verloren pro 1 kg Kohlenstoff 832,52 cal. und pro 1 kg Kohlenwasserstoffe 934,63 cal. Aufserdem sind von der so berechneten „übertragbaren Wärme" noch 10 Proc. für die verschiedenartigen sonst vorkommenden Verluste in Abzug zu bringen. Als der Verfasser nach diesem Schema für verschiedene Kohlensorten die durch 1 kg Brennmaterial verdampfbare Wassermenge berechnete, erhielt er Werthe von 8,3 bis 10,0 kg, wobei die oben angegebenen Bedingungen vorausgesetzt sind. — Aus diesen Zahlen läfst sich der Werth einer Kohle besser beurtheilen als nach den „Heizwerthen". — Um genau den Einflufs zu bestimmen, der auf die Wärmeausnutzung durch überschüssig zugeführte Luft ausgeübt wird, berechnet der Verfasser unter sonst völlig gleichbleibenden Bedingungen die Wassermengen, die — bei verschiedener Luftzufuhr — durch 1 kg einer bestimmten Kohle verdampfbar sind. Er findet, 1 kg Kohle verdampft:

8,22 kg Wasser, wenn 2 Vol. überschüssige Luft vorhanden sind
9,47 „ „ „ 1 „ „ „ „ ist
10,09 „ „ „ $\frac{1}{2}$ „ „ „ „ „

Man soll demnach mit möglichst wenig Luft verbrennen, nicht so, dafs farblose Schornsteingase entstehen. Um in einfacher Weise zu erfahren, welche Luftquantität — also welcher Luftüberschufs — in die Feuerung eintritt, genügt es, eine Kohlensäurebestimmung in den Rauchgasen einzuführen. Der Verfasser giebt eine Tabelle, aus der man etwa bei normaler Kohle den Luftüberschufs aus der Kohlensäurebestimmung direct ablesen kann. In dieser Tabelle sind auch die enormen durch Luftüberschufs verursachten Wärmeverluste ersichtlich. Die Controle der Rauchgase erfolgt am besten durch den Apparat von Meslans und Frère, der aus zwei absolut identischen, an einem Wagebalken aufgehängten Ballons besteht, die im Gleichgewicht sind, wenn beide in Luft eintauchen. Im Betriebe wird der eine in Luft, der andere in Rauchgas gleicher Temperatur eingetaucht und man liest dann den Kohlensäuregehalt direct an einem Zeiger ab. *Kpl.*

W. A. Dixon. Notiz über den Wärmeverlust bei unvollkommener Verbrennung [1]). — Der in Kesselfeuerungen bei unvollkommener Verbrennung entstehende Rauch bewirkt dadurch Wärmeverluste, dafs er sich als schlecht leitende Schicht auf den Wandungen absetzt, und dafs er andererseits eine Schirmwirkung ausübt auf die von den Kohlen ausstrahlende Wärme. *Kpl.*

F. Krupp in Essen a. d. Ruhr. Verfahren zur continuirlichen Erzeugung bezw. Regenerirung von Kohlenoxyd-Wasserstoffgasen bei der continuirlichen Wasserstofferzeugung. D. R.-P. Nr. 73978 [2]). — Bei dem bekannten Verfahren der Wasserstoffdarstellung durch abwechselnde Oxydation und Reduction von Eisen unter Benutzung von Wasserdampf als Oxydations- und von Kohlenoxydwasserstoffgasen als Reductionsmittel werden die Reductionsgase durch Ueberleiten von Wasserdampf über glühende, mit Alkalien oder Erdalkalien getränkte Kohle bei einer Temperatur von 800 bis 900° hergestellt, wodurch ein nur aus Kohlenoxyd und Wasserstoff bestehendes Gas erzielt wird. Um dann diese bei der Reduction zu Kohlensäure und Wasserdampf umgesetzten Gase sofort für den Reductionsprocefs wieder tauglich zu machen, leitet man sie wieder über die imprägnirte glühende Kohle. *Sd.*

H. Strache in Wien. Entfernung der im Wassergas befindlichen gasförmigen Eisenverbindung (Eisenkohlenoxyd). D. R.-P. Nr. 72816 [3]). — Man entfernt das *Eisenkohlenoxyd* aus dem *Wassergas*, indem man dieses entweder durch glühende Röhren oder durch Säuren leitet. *Sd.*

W. Lönholdt in Berlin. Verfahren zur Gewinnung von Halbwassergas. D. R.-P. Nr. 74753 [4]). — Die Generatorgase werden unmittelbar nach dem Entweichen aus dem Generator mit Wasserdampf gemischt und unter Vermeidung von Wärmeverlust in einen mit Koks beschickten Wassergasofen geleitet. *Sd.*

Hundeshagen und Philip. Zur Kenntnifs des Dowson-Gases [5]). — Die Verfasser theilen die Analysen von Abwässern einer mit englischem Anthracit betriebenen Generatorgasanlage mit; es wurden untersucht das Wasser aus dem Ueberlauf der Vorlage, des Scrubbers und des Waschers. Ferner wurden analysirt die theerigen Ausscheidungen aus Generatorgasleitungen. — Versuche an Fischen zeigten, dafs die fraglichen Abwässer bei Verdünnung mit drei bis vier Theilen Wasser kaum noch schädlich sind. *Kpl.*

---

[1]) Chem. News 70, 248. — [2]) Patentbl. 15, 367. — [3]) Daselbst, S. 108. — [4]) Daselbst, S. 513. — [5]) Zeitschr. angew. Chem. 1894, S. 80—81.

H. Bunte. Zur Carburationsfrage [1]). — Aufbesserungsmittel für Leuchtgas werden zur Zeit in Deutschland nur in geringem Umfange angewendet, und zwar dort, wo an die Leuchtkraft des Gases ganz besondere Anforderungen gestellt werden. Anders ist es in Amerika, wo etwa zwei Drittel des Gesammtgasconsums auf das Wassergas entfällt, während Kohlengas nur ein Drittel des Consums ausmacht. Die Anwendung von Kohlengas ist dort überhaupt im Rückgang begriffen. Dies liegt im Wesentlichen daran, dafs die für carburirtes Gas gut verwendbaren Materialien (Anthracit und Petroleumproducte) reichlich vorhanden und billig sind. Auch in England steht die Frage nach umfangreicher Einführung der Wassergasproduction im Vordergrunde des Interesses und zwar hauptsächlich aus wirthschaftlichen Gründen, während die natürlichen Verhältnisse dort mehr für Kohlengas sprechen würden. Es ist bemerkenswerth, dafs der Wassergasprocefs sich hinsichtlich seiner ökonomischen Leistung seit seiner Entstehung kaum verbessert hat. Etwa die Hälfte des Heizwerthes der Kohle geht auch jetzt noch verloren. Um diese Verluste zu vermeiden, ist es besonders wichtig, dafs der ganze dem Generator zugeführte Wasserdampf auch zersetzt wird. Um diese Verhältnisse näher kennen zu lernen, wurde auf Veranlassung des Verfassers von Harris die Zersetzung des Wasserdampfes durch glühende Kohlen bei verschiedenen Temperaturen studirt und zwar zwischen 674 und 1125°. Durch diese Versuche wurde bestätigt, dafs die Menge der bei dem Procefs gebildeten Kohlensäure mit steigender Temperatur abnimmt. Bei 600 bis 700° verläuft die Reaction hauptsächlich nach der Gleichung: $C + 2H_2O = CO_2 + 2H_2$ und es werden nur etwa 5 bis 10 Proc. Kohlenoxyd gebildet. Bei steigender Temperatur tritt immer mehr der Procefs: $C + H_2O = CO + H_2$ in den Vordergrund. Auch die der *Zersetzung* unterliegende Menge des Wasserdampfes nimmt mit der Temperatur zu; bei 700° werden fast 92 Proc. des eingeleiteten Wasserdampfes gar nicht angegriffen, während bei 1200° die Zersetzung eine fast vollständige ist; dabei ist das bei dieser hohen Temperatur erzeugte Gas, wie bereits erwähnt, fast frei von Kohlensäure. Für einen rationellen Betrieb ist demnach für eine möglichst hohe Temperatur im Generator zu sorgen. Wenn der Procefs nach dieser Richtung hin verbessert und verbilligt ist, so wird voraussichtlich auch die Verbreitung des Wassergases beträchtlich wachsen. Trotzdem glaubt Bunte, dafs das Wassergas

---

[1]) J. f. Gasbeleuchtung **37**, 81—87.

in Deutschland, wegen der anders gearteten Verhältnisse, in der nächsten Zeit nicht die Wichtigkeit erlangen wird wie in Amerika oder England. In Deutschland hat sich in den letzten Jahren die Destillationskokerei entwickelt, die zur Zeit bereits ebenso viel Kohlen verbraucht, wie die sämmtlichen Gasanstalten Deutschlands. Diese Kokereien arbeiten hauptsächlich auf die Erzeugung von Koks, Theer und Ammoniak; aufserdem aber wird in neuerer Zeit aus den Gasen, die sonst nur zu Heizzwecken dienen, das darin enthaltene Benzol ausgewaschen und gewonnen. Nach der Berechnung des Verfassers können die sämmtlichen Kokereien zusammen etwa 6000000 kg Rohbenzol pro Jahr liefern. Nun ist der wirksamste leuchtende Bestandtheil des Gases das Benzol und dieses ist demnach das natürliche Carburationsmittel. Eine reiche Quelle für dieses Aufbesserungsmittel ist vorhanden in dem aus den Kokereigasen ausgewaschenen Benzol. Quantität und Leuchtfähigkeit des Gases hängen nicht nur von der Beschaffenheit der Kohle ab, sondern auch von der Destillationstemperatur. Nach Versuchen, die Mayer auf Veranlassung des Verfassers anstellte, ergiebt sich, dafs schon bei Temperaturen von 1100 bis 1200° aus dem Leuchtgase durch Zersetzung der Kohlenwasserstoffe ein blaubrennendes Gemenge entsteht, dessen Volumen gegen das angewendete Gasvolumen im Verhältnifs 1:1,4 zugenommen hat. Deshalb ist man auch bei der Leuchtgasfabrikation auf die Verwendung relativ geringer Kohlenmengen für jede Destillation beschränkt, weil beim Destilliren gröfserer Mengen Kohle leicht eine zu hohe Temperatur und damit ein nur wenig leuchtendes Gas erhalten würde. Aus diesem Grunde schlägt Bunte vor, den Leuchtgasprocefs in zwei Theile zu zerlegen, so dafs man zuerst — mit hoher Temperatur und dem entsprechend guter Ausbeute — ein Rohgas geringer Leuchtfähigkeit erzeugt, und dieses dann je nach den Erfordernissen carburirt. Ein Bedenken gegen dies Verfahren läge noch darin, dafs bei tiefen Temperaturen in dem carburirten Gase Condensationen eintreten könnten, die natürlich unangenehme Folgen hätten. Um über diesen Punkt Aufklärung zu erhalten, wurden Versuche über die „Kältebeständigkeit“ carburirter Gase bei Temperaturen von +10 bis —10° angestellt, auf deren Einzelheiten hier nicht eingegangen werden kann. Es ergab sich, dafs zur Carburation geeignet sind Benzol und leichte Petroleumkohlenwasserstoffe, von denen man dem Gase eine hinreichende Menge einverleiben kann, um den gewünschten Leuchteffect zu erzielen, ohne doch befürchten zu müssen, dafs bei starker Kälte Condensationen einträten. Für die

vorgeschlagene „synthetische" Gasbereitung wären zunächst aus den Kokereien hinreichende Benzolmengen vorhanden und auch für die Zukunft würde ein Versiegen dieser Benzolquellen nicht zu erwarten sein. Mit der Benzolcarburation wäre dann auch die Anwendung beliebiger Kohle für die Gasbereitung ermöglicht, wodurch grofse Ersparnisse erzielt werden können. *Kpl.*

W. A. Bone und J. C. Cain. Die unvollständige Verbrennung einiger gasförmiger Kohlenstoffverbindungen[1]). — Im Anschlufs an eine frühere Untersuchung von Lean und Bone (JB. f. 1892, S. 2730) über die unvollständige Verbrennung von Aethylen wurden neuerdings Versuche über die Explosion von *Acetylen*, *Cyan* und *Wasserstoff* sowie von *Normal-Pentan* mit Sauerstoff angestellt, und zwar mit Sauerstoffmengen, die nicht zureichend waren zur vollständigen Ueberführung des vorhandenen Kohlenstoffs in Kohlenoxyd. — Bei der Verbrennung von Acetylen waren als Endproducte vorhanden: Acetylen, ein Grenzkohlenwasserstoff (Methan), Wasserstoff, Kohlenoxyd, Kohlendioxyd und Stickstoff (? d. Ref.). Man kann für diesen Vorgang die folgende Gleichung annehmen: $2\,C_2H_2 + O_2 = 2\,CO + 2\,C + H$. Bei der Explosion eines Cyan-Wasserstoffgemisches mit Sauerstoff wird kein Wasserstoff oxydirt; der Sauerstoff bildet aus dem Cyan Kohlenoxyd und wenig ($1^1/_2$ bis 2 Proc.) Kohlensäure; das nicht oxydirte Cyan spaltet sich in Kohlenstoff und Stickstoff. Aufserdem aber bilden sich in geringer Menge Acetylen und Methan, wahrscheinlich durch directe Vereinigung von Kohlenstoff und Wasserstoff; denn die Verfasser fanden auch, dafs bei der Einwirkung von Wasserstoff auf weifsglühende Kohle etwas Methan entsteht. — Beim Verbrennen von 1 Vol. Pentan mit $2^1/_4$ Vol. Sauerstoff bilden sich CO, CO_2, C_2H_2 und Wasserstoff. — Für die Verbrennung eines Kohlenwasserstoffs von n Atomen C mit n Atomen Sauerstoff gilt die Gleichung: $C_nH_x + O_n = n\,CO + \frac{x}{2}\,H_2O$; eine ähnliche Form findet man für ein Gemisch von Cyan und Wasserstoff. *Kpl.*

N. Gréhant. Vergleichende Untersuchungen über die Verbrennungsproducte von Leuchtgas bei Benutzung eines Argand- und eines Auerbrenners[2]). — Während in den Verbrennungsproducten des Leuchtgases, welche bei Benutzung eines Argandbrenners erhalten wurden, kaum Spuren von Kohlenoxydgas nachzuweisen waren, wurden in denjenigen, welche bei Verwendung eines Auerbrenners entstanden, nicht unbeträchtliche Mengen

[1]) Chem. News 70, 265. — [2]) Compt. rend. 119, 146—148.

des giftigen Gases aufgefunden. Verfasser hält es daher vom hygienischen Standpunkte aus für wünschenswerth, wenn die Verbrennungsproducte des Leuchtgases, besonders diejenigen von Auerbrennern, nach aufsen entweichen könnten. *Kp.*

Clowes und M. E. Feilmann. Ueber die Minimalmengen von Kohlendioxyd und Stickstoff in der Luft, welche verschiedene Flammen zum Erlöschen bringen [1]). — Clowes stellte zusammen mit Feilmann fest, bei welchem Gehalt der atmosphärischen Luft an Kohlendioxyd resp. an Stickstoff eine Reihe von Docht- resp. Gasflammen nicht mehr fortbrennen konnten. Kohlensäure wirkt stets schon bei geringerer Menge erstickend als Stickstoff. Sämmtliche Dochtflammen erlöschen bei annähernd gleichem Zusatz der inerten Gase (ca. 13 bis 16 Proc. CO_2 oder 18 bis 23 Proc. N) zur atmosphärischen Luft. Dagegen ist die Quantität Kohlensäure resp. Stickstoff, die zum Ersticken von verschiedenen Gasflammen erforderlich ist, aufserordentlich variabel; am beträchtlichsten ist sie für Wasserstoff. — Auf Grund dieser Beobachtung wurde eine Sicherheitslampe für Bergwerke construirt, in der ein Wasserstoffflämmchen zur Entzündung der eventuell erloschenen Dochtflamme verwendet wird. *Kpl.*

Arthur Smithells und Frankland Dent. Structur und Chemie der Cyangasflamme [2]). — Eine gewöhnliche, aus runder Oeffnung brennende Cyangasflamme besteht aus zwei Theilen, einem inneren pfirsichblüthfarbenen Kegel und einem äufseren Kegel, dessen Farbe von tiefem Blau in ein grünliches Grau übergeht. Verbrennt man Cyangas im „Flammenconusseparator“ [3]) unter allmählicher Verstärkung des Luftzutrittes, so senkt sich der innere Conus auf das innere Rohr des Separators hinab, behält dabei aber einen röthlichen Hof, der erst bei weiterer stärkerer Luftzufuhr verschwindet und sodann fast unmittelbar einem blauen Hofe Platz macht; der obere Conus erleidet inzwischen keinerlei Aenderung. Die Trennung der beiden Flammenkegel im Separator tritt ein, wenn das Volumenverhältnifs Luft : Cyan = 3,3 : 1 ist. Die beiden getrennten Kegel bleiben bei weiterer Verstärkung der Luftzufuhr intact, bis etwa das oben angegebene Verhältnifs auf das Doppelte gestiegen ist; sodann erlischt der obere Kegel wegen allzu grofser Verdünnung der brennbaren Gase. — Die Analyse der zwischen den beiden Flammenkegeln im Separator

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. **13**, 1155—1156; Proc. Roy. Soc. **56**, 2—6. — [2]) Chem. Soc. J. **65**, 603—610. — [3]) Vgl. Smithells und Ingle, JB. f. 1892, S. 2871.

befindlichen Gase zeigte, dafs dort vorhanden sein können: Kohlensäure, Kohlenoxyd, Cyan, Stickstoff und Stickoxyde. Eine geringe Quantität Kohlensäure entsteht stets; sie kann bei verstärktem Luftzutritt auf das halbe Volumen des Kohlenoxydes ansteigen. Im Wesentlichen aber verläuft im unteren Kegel die Verbrennung nach der Formel: $(CN)_2 + O_2 = 2\,CO + N_2$. Wenn das Gas mit der Minimalmenge Luft verbrannt wird, so bleiben ca. $7\frac{1}{2}\,(CN)_2$ im unteren Kegel unverbrannt. Diese Menge verringert sich bei verstärktem Luftzutritt immer mehr. Auch geringe Mengen von Stickoxyden kommen in den zwischen den beiden Kegeln befindlichen Gasen vor, die sich aber nicht im unteren Kegel selbst, sondern an dessen Aufsenseite bilden, wenn dort Luft vorhanden ist. Sie verursachen die grünliche Färbung des oberen Kegels. Unerklärbar bleibt noch die Thatsache, dafs sich neben unverbranntem Cyan Kohlensäure bildet. Auch für das Auftreten des „Hofes“ um den unteren Kegel ist noch keine Erklärung möglich. Er verschwindet nur, wenn der Luftzutritt so geregelt ist, dafs gerade oberhalb des unteren Kegels kein unverbranntes Cyan mehr vorhanden ist. Vielleicht ist er in seinen verschiedenen Farben auf das Vorhandensein verschiedener stark erhitzter Gase zurückzuführen. Im Lichte dieser Versuche ergiebt sich, dafs sich in den beiden Flammenkegeln der — ohne Luftzutritt brennenden — Cyangasflamme getrennt die folgenden Reactionen abspielen: 1. $(CN)_2 + O_2 = 2\,CO + N_2$; 2. $2\,CO + O_2 = 2\,CO_2$. Um dies zu prüfen, wurde Cyan in ganz trockener Luft verbrannt, wobei nur der innere Kegel bestehen bleiben dürfte, weil nach Dixon's Versuchen Kohlenoxyd nur in feuchter Luft brennt. Es zeigte sich aber, dafs die Kegel beider in der gewöhnlichen Flamme bestehen bleiben; bei der Verbrennung im Separator jedoch brannte bei hinreichender Entfernung der Kegel der obere in trockener Luft nicht. Der Grund für das Bestehenbleiben des Aufsenkegels der gewöhnlichen Flamme auch in trockener Luft liegt offenbar in der sehr hohen Temperatur der Flamme. *Kpl.*

N. Gréhant. Einflufs der Zeit auf die Absorption des Kohlenoxyds durch das Blut [1]). — Verfasser liefs einen kleinen Hund während $2\frac{1}{2}$ Stunden ein Luftgemisch einathmen, welches auf 100 Liter Luft 100 ccm Kohlenoxydgas enthielt, und bestimmte nach kurzen Pausen den Kohlenoxydgehalt des Blutes. Es wurden in 100 ccm Blut gefunden nach $\frac{1}{2}$ Stunde 6,0 ccm,

[1]) Compt. rend. **118**, 594—595.

nach 1 Stunde 9,2 ccm, nach 2 Stunden 10,0 ccm, nach $2^1/_2$ Stunden 9,3 ccm Kohlenoxydgas. Die Menge des absorbirten Gases ist also nach 1 Stunde gröfser, als nach $^1/_2$ Stunde, bleibt aber dann constant. Enthielt dagegen das Luftgemisch auf 100 Liter Luft nur 10 ccm Kohlenoxydgas, so wurden folgende Zahlen erhalten. In 100 ccm Blut wurden gefunden nach $^1/_2$ Stunde 1,42 ccm, nach 1 Stunde 2,05 ccm, nach $1^1/_2$ Stunden 2,9 ccm, nach 2 Stunden 3,15 ccm, nach $2^1/_2$ Stunden 3,6 ccm Kohlenoxydgas. Der Gehalt an Kohlenoxyd im Blute nimmt demgemäfs unter diesen Bedingungen mit der Zeit stetig zu, und es besteht ein vollkommener und nicht vorauszusehender Unterschied in dem Gange der Absorption dieses giftigen Gases je nach der Menge, in welcher es in der eingeathmeten Luft enthalten ist. *Kp.*

Gibson Dyson und A. Harden. Ueber die Vereinigung von Chlor mit Kohlenoxyd unter dem Einflufs des Lichtes[1]. — Ein Gemisch von *Kohlenoxyd* mit *Chlor* wurde belichtet durch Verbrennen eines abgemessenen Stückes Magnesiumband. Die am Manometer abgelesene Contraction ergab ein Mafs für die Menge der sich vereinigenden Gase. Bei wiederholter Belichtung zeigte sich eine deutlich ausgesprochene Periode *photochemischer Induction*, wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht, in der die erste Reihe die Ordnungszahl der gleichwerthigen Belichtungen, die zweite Reihe die Anzahl der Theilstriche angiebt, um welche die Manometerflüssigkeit gestiegen ist:

	Theilstriche
1	1
2	8,5
3	18
4	20
5	24
	Constant

Kpl.

J. H. K. Behnke und Chemische Fabrik vorm. Hell u. Sthamer A.-G. Gewinnung reiner Kohlensäure aus Feuerungs- und Ofengasen[2]. — Zur Aufnahme der Kohlensäure aus den Ofengasen und zur Abgabe derselben beim Erhitzen dient eine Lösung von Natriumcarbonat. Dies an sich bekannte Verfahren wird in wirksamer Weise dadurch ausgeführt, dafs die Absorption der Kohlensäure in einem Thurme vorgenommen wird, der mit horizontalen, unter einander angeordneten Siebplatten ausgerüstet ist, auf denen die Lauge auf bestimmter Höhe durch die entgegen-

---

[1]) Chem. News 70, 58—59. — [2]) D. R.-P. Nr. 76130.

strömenden Gase gehalten wird. In der untersten Kammer des Thurmes treffen somit Lauge und Gase unter dem höchsten Druck zusammen, der in den nach oben zu gelegenen Kammern stufenweise abnimmt. In einem zweiten ähnlich eingerichteten Thurme wird die Abgabe der Kohlensäure durch Erhitzen der erhaltenen Bicarbonatlauge bewirkt, wobei die ausgetriebene Kohlensäure und der gebildete Wasserdampf unter gleichen Bedingungen wie die Feuergase im ersten Thurme emporsteigen. Nach Abscheidung des Wassers in einem Condensator wird die übrig bleibende Kohlensäure der weiteren Verwendung oder einem Aufnahmebehälter zugeführt. *Op.*

Berthelot und G. André. Untersuchung über die Bildung der Kohlensäure und über die Absorption des Sauerstoffs durch von den Pflanzen abgetrennte Blätter; die chemischen Vorgänge[1]). — Die von den Pflanzen losgelösten Blätter erfahren mannigfaltige Veränderungen, welche theils auf dem rein chemischen Einfluſs des Sauerstoffs und der Feuchtigkeit, theils auf biologischen Umwandlungen beruhen, die ihrerseits durch innere Vorgänge oder durch äuſsere bacterielle Einwirkungen hervorgerufen werden. Da diese Vorgänge noch wenig erforscht sind, so haben Verfasser sich dem Studium derselben unterzogen. Die Untersuchungen wurden an frischen Blättern ausgeführt, einerseits von Getreidearten, die leicht austrocknen und daher schnell absterben, andererseits an Blättern von Sedum maximum, die, mit Wasser überladen, dieses und damit ihre Lebensfähigkeit bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam und schwierig verlieren, und schlieſslich an Blättern des Haselstrauches (Corylus avellana), welche einen ganz anderen Bau als die vorigen besitzen, sich jedoch schnell trocknen lassen. I. Versuche bei 100 bis 110°; unmittelbare Vernichtung der Lebensfähigkeit; rein chemische Ergebnisse. 1. Beim Trocknen im Wasserstoffstrome verlieren die Blätter Wasser und Kohlensäure. Die Kohlensäure wird nicht auf einmal, sondern allmählich entwickelt und verdankt ihre Entstehung offenbar einer durch Wasseraufnahme bewirkten Spaltung nach Art der Esterspaltung. 2. Beim Trocknen im Luftstrome entstehen bei weitem gröſsere Mengen Kohlensäure, wie vorher, was auf eintretende Oxydation hinweist. 3. Wurden die Blätter in Wasser getaucht und das Ganze unter gleichzeitigem Durchleiten eines langsamen Luftstromes auf 100° erhitzt, so wurde bei den Getreideblättern mehr Kohlensäure erhalten, als beim Erhitzen im

[1]) Compt. rend. **118**, 45--54; Ann. chim. phys. [7] **2**, 293—326.

Wasserstoffstrome, aber weniger, als bei der gleichen Operation im Luftstrome. Bei den Blättern des Haselstrauchs war das Ergebnifs annähernd das gleiche, wie beim Austrocknen im Wasserstoffstrome. Dagegen war bei den Blättern von Sedum maximum die Oxydation noch stärker, als beim Erhitzen im Luftstrome allein. 4. Die Blätter wurden feucht in einem mit Sauerstoff gefüllten, geschlossenen Behälter auf 100° erhitzt und der absorbirte Sauerstoff sowie die entwickelte Kohlensäure gemessen. Unter diesen Umständen sind die für die Kohlensäure erhaltenen Zahlen doppelt und dreifach so grofs, als unter den Bedingungen der ersten Versuchsreihe. Es wird ferner mehr Sauerstoff aufgenommen, als derjenigen Menge Kohlensäure entspricht, welche beim Erhitzen in der Sauerstoffatmosphäre mehr entsteht, als im Wasserstoffstrome. Die Blätter des Haselstrauches, die wasserärmsten der drei untersuchten Blattarten, enthalten die am leichtesten oxydirbaren Stoffe, während die Blätter von Sedum maximum, in denen das meiste Wasser vorhanden ist, sich gegen die Oxydation am widerstandsfähigsten erwiesen. Als bedeutsamstes Ergebnifs stellt sich somit die Thatsache heraus, dafs bei den Pflanzen die Absorption des Sauerstoffs und die Entwickelung der Kohlensäure nicht in der nothwendigen Beziehung zu einander stehen, wie dies bei den höheren Thieren der Fall ist. *Kp.*

Berthelot und G. André. Untersuchung über die Bildung der Kohlensäure und über die Absorption des Sauerstoffs durch von den Pflanzen abgetrennte Blätter; Beobachtungen bei gewöhnlicher Temperatur; Mitwirkung biologischer Vorgänge[1]. — In Fortführung ihrer Untersuchung (s. das voranstehende Referat) stellen Verfasser ihre Versuche nunmehr in der Kälte an, wobei die Mitwirkung der Zell- und der Mikrobenthätigkeit zum Ausdruck gelangt. Die Blätter wurden 5. einer allmählichen Austrocknung in einer Glocke über Schwefelsäure unterworfen. Diesmal hatte die Menge der Kohlensäure in ganz bestimmter Weise eine Zunahme erfahren; die Zahlen sind mehr als dreimal so hoch, wie diejenigen beim Erhitzen im Luftstrome. Besonders grofse Mengen Kohlensäure entwickeln die Blätter von Sedum maximum (bis 23 Proc. der trockenen Blätter), da dieselben bis zum völligen Austrocknen drei Monate gebrauchen, und in dieser Zeit sich zu den biologischen Vorgängen im Inneren der Pflanze noch die äufseren Wirkungen durch Pilze gesellen. Nach den Ergebnissen der Elementaranalyse haben die Blätter einen Gesammtverlust

[1]) Compt. rend. **118**, 104—112; Ann. chim. phys. [7] **2**, 326—339.

von 25,1 Proc. erlitten, von welchem nicht ganz die Hälfte auf den Kohlenstoff entfällt. Von diesem ist etwa die Hälfte als Kohlensäure, die andere Hälfte in Form unbestimmter, flüchtiger Verbindungen entwichen, welche in Schwefelsäure löslich waren. Der Stickstoff- und Aschengehalt erwies sich vor und nach dem Trocknen als unverändert. Das Verhältnifs vom ausgetretenen Wasserstoff zum Sauerstoff zeigte, dafs beide Elemente als Wasser entwichen sind, ferner, dafs der zur Bildung der Kohlensäure verwendete Sauerstoff fast ganz der Luft entstammt, und somit die Kohlensäure nicht durch anaërobe Fermente, wie bei der alkoholischen Gährung, erzeugt worden ist. Werden die für Kohlenstoff, Stickstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bei der Analyse erhaltenen Zahlen auf aschefreie Substanz umgerechnet, so ergiebt sich, dafs sowohl die ursprüngliche Blattsubstanz, auf wasserfreie Substanz berechnet, als auch die Trockensubstanz einem Kohlehydrat von der angenäherten Formel $C_6H_8O_4$ entsprechen. Wird der Stickstoff als Ammoniak in Rechnung gestellt, so würden in der ursprünglichen Blattsubstanz auf $12 C_6H_8O_4$ $3 NH_3$ kommen. Ferner würden beim Trocknen der Blätter $3 C_6H_8O_4$ zerstört, so dafs die Trockensubstanz der Zusammensetzung $9 C_6H_8O_4 + 3 NH_3$ entspräche. 6. *Versuchsreihe.* Die Blätter des Haselstrauches werden in einer mit Feuchtigkeit gesättigten Atmosphäre aufbewahrt, und dreieinhalb Monate hindurch alle zwei bis drei Tage der absorbirte Sauerstoff und die Kohlensäure bestimmt. Bei diesen Versuchen tritt der Einflufs der Zellthätigkeit und der Pilzwirkungen hervor. In der ersten Woche blieb das Volumenverhältnifs zwischen absorbirtem Sauerstoff und entwickelter Kohlensäure annähernd gleich 1. Später wurde Sauerstoff ohne Entwickelung von Kohlensäure aufgenommen, ein Stadium, in welchem die Reactionen im Blattinnern ihr Ende erreicht zu haben scheinen. Dann wiederholen sich beide Erscheinungen unter dem Einflufs von Schimmelbildung, wobei die Sauerstoffabsorption die Kohlensäurebildung überwiegt. Nach dreieinhalb Monaten war eine Abschwächung der Reactionen noch nicht bemerkbar; gleichwohl wurde der Versuch abgebrochen und das Versuchsmaterial erst im Vacuum, dann bei 110° getrocknet, darauf gewogen und der Elementaranalyse unterworfen. Das Gewicht der abgegebenen Kohlensäure betrug 41 Proc. der Blattsubstanz und 23,5 Proc. des darin enthaltenen Kohlenstoffs; die absorbirte Sauerstoffmenge machte 70,3 Proc. der ursprünglichen Substanz aus. Im Uebrigen wurden ähnliche Ergebnisse, wie bei dem vorigen Versuche, beobachtet, namentlich was die Constanz

des Stickstoffgehaltes anlangt. Die Beständigkeit der stickstoffhaltigen Verbindungen der Blätter unter den Versuchsbedingungen ist bemerkenswerth. Werden wiederum die Analysenergebnisse auf aschenfreie Substanz umgerechnet und der Stickstoff als Ammoniak in Ansatz gebracht, so lassen sich die atomistischen Beziehungen der Ausgangs- wie der Endsubstanz durch folgende summarische Formulirung ausdrücken: $C_{4,2}(H_2O)_{2,5}H_{1,0} + (NH_3)_{0,18}$ ... $C_{4,4}(H_2O)_{2,3}H_{0,9} + (NH_3)_{0,27}$. Wenn auch die elementare Zusammensetzung des Haselstrauch- und des Sedumblattes nicht dieselbe ist, so geht doch aus der Untersuchung die gleiche fundamentale Thatsache hervor, dafs unter den Versuchsbedingungen die Oxydation sich durch den vollständigen Zerfall einer Anzahl von Glycosemolekülen äufsert, welche zu Wasser und Kohlensäure verbrannt werden. Zum Schlufs wird eine Berechnung der bei dem letzten Versuche durch die Oxydation entwickelten Wärmemenge angestellt, wonach dieselbe hinreichend gewesen wäre, das Versuchsmaterial täglich um 8° zu erwärmen, wenn diese Wärme nicht durch Strahlung, Leitung u. s. f. zerstreut worden wäre. *Kp.*

P. Villard. Ueber Kohlensäurehydrat und die Zusammensetzung der Hydrate von Gasen [1]). — Das *Kohlensäurehydrat* zeigt mit dem *Hydrate des Stickoxyduls* hinsichtlich der Bildung, der Eigenschaften und der Zersetzung grofse Aehnlichkeit. Die Bildung beider Hydrate ist von Erscheinungen begleitet, welche an die Ueberschmelzung erinnern und dieser Körperclasse eigenthümlich zu sein scheinen. Die Ueberschmelzung gelingt leicht in sehr sauberen Röhren und mit staubfreiem Wasser bis zu — 9°. Durch Zufügen eines Krystalles oder durch Schütteln mit festen Körpern, z. B. einigen Stückchen Platin, wird der Zustand aufgehoben. Beide Gase verbinden sich nicht mit Eis. Beide Hydrate haben dieselbe Krystallform, dieselbe Zusammensetzung $CO_2 . 6 H_2O$ und $N_2O . 6 H_2O$, dieselben Bildungswärmen, 15,0 cal., und wirken nicht auf das polarisirte Licht ein. Diese Uebereinstimmung der Zusammensetzung ist nach Verfasser nicht vereinzelt, sondern der Ausdruck einer allgemeinen Gesetzmäfsigkeit der Gashydrate, mit Ausnahme derjenigen der Halogenwasserstoffe, welche mit Wasser mehrere Verbindungen bilden können. Er hat daher die *Hydrate* der *schwefligen Säure* und *des Chlormethyls* genau analysirt und gefunden, dafs sie gleichfalls der allgemeinen Formel $M . 6 H_2O$ entsprechen und somit die Zusammensetzung $SO_2 . 6 H_2O$ und $CH_3Cl . 6 H_2O$ besitzen. Wenn von früheren Forschern für den

[1]) Compt. rend. 119, 368—371.

Wassergehalt der Hydrate höhere Zahlen gefunden wurden, so lag dies nach Verfasser daran, dafs die analysirten Krystalle nicht vollkommen genug getrocknet waren. Auch das *Hydrat des Chlors* hat Verfasser im Gegensatz zu den Angaben von Roozeboom ohne Wirkung auf das polarisirte Licht gefunden. *Kp.*

H. Arctowsky. Ueber einige Eigenschaften des Schwefelkohlenstoffs [1]). — Verfasser hat festgestellt, dafs die Mercurihalogenide sich in Schwefelkohlenstoff bis zu einem gewissen Betrage zu lösen vermögen. Bei 8° waren in 100 Thln. der gesättigten Lösung 0,031 g $HgCl_2$, 0,122 g $HgBr_2$ und 0,247 g HgJ_2 gelöst. Verfasser hat ferner festgestellt, dafs die gröfste Mehrzahl der Salze in CS_2 unlöslich ist. Etwas löslich ist $FeCl_3$, $Hg(NO_3)_2$ in der Wärme in beträchtlichen Mengen, $Pb(NO_3)_2$ auch bei Temperatursteigerung sehr wenig. Die Reinigung des Schwefelkohlenstoffs geschah durch Schütteln des käuflichen Productes mit Quecksilber mit nachfolgender langsamer Destillation. Ein so dargestelltes Präparat zeigte den von Regnault gefundenen Siedepunkt von 46,27°. Die Flüssigkeit besitzt nach der Destillation einen ätherischen, keineswegs unangenehmen Geruch. Der reine Schwefelkohlenstoff zersetzt sich leicht, so durch Sonnenlicht, durch feuchte Luft und durch Temperaturerhöhung, wobei der widerliche Geruch zurückkehrt. *Mr.*

K. B. Lehmann. Experimentelle Studien über den Einflufs technisch und hygienisch wichtiger Gase und Dämpfe auf den Organismus. VII. Schwefelkohlenstoff und Chlorschwefel [2]). — Versuche bei Menschen und Thieren ergaben, dafs der Organismus 0,5 bis 0,7 mg Schwefelkohlenstoff pro Liter in der Atmosphäre noch gut verträgt. Es werden dann die Störungen beschrieben, die gröfsere Mengen im Organismus hervorrufen. Schon ein- bis anderthalbstündiger Aufenthalt in einer Luft, die 6 bis 10 mg pro Liter enthält, verursacht ernste Erscheinungen, die auch eine schwere und längere Nachwirkung hervorrufen. Die Handelssorten von Schwefelkohlenstoff erwiesen sich bis auf eine frei von Schwefelwasserstoff. Letzterer ist nicht annähernd so giftig, wie Sapelier sich denkt, auch sind die Vergiftungserscheinungen bei beiden Körpern sehr verschieden von einander. Der Zusatz von Chlorschwefel zu Schwefelkohlenstoff drückt die Giftigkeit keineswegs herab. *Mr.*

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 6, 256—259. — [2]) Arch. Hyg. 20, 26—77; Chem. Centr. 65, I, 784.

Silicium, Titan.

Henri Moissan. Ueber die Einwirkung des elektrischen Bogens auf Diamant, amorphes Bor und krystallisirtes Silicium[1]. — Die Abhandlung stimmt in ihrem Inhalte mit einer gleichbetitelten Abhandlung überein, welche Verfasser im vorigen Jahre in den Compt. rend. veröffentlicht hat[2]. *Kp.*

Henri Moissan. Darstellung und Eigenschaften des krystallisirten Siliciumcarbids[3]. — Unter derselben Ueberschrift hat Verfasser im vorigen Jahre eine inhaltlich gleiche Abhandlung in den Compt. rend. veröffentlicht[4]. *Kp.*

E. C. Acheson. Darstellung einer krystallinischen Kohlenstoffsiliciumverbindung[5]. — Kohlenstoffhaltiges Material (Koks) wird mit Kieselsäure oder einem Silicat (von Thonerde, Kalk) vermischt und, zweckmäfsig unter Zusatz eines Flufsmittels, in einem elektrischen Ofen auf hohe Temperatur durch den elektrischen Strom erhitzt. Zur Erleichterung der Reaction empfiehlt es sich, zwischen den in das Gemisch eingebetteten Polspitzen einen Graphitkern zu bringen, so dafs der Widerstand verringert wird. Das vom Erfinder Carborund genannte Product zeichnet sich durch seine Härte aus; anscheinend entspricht es der Formel SiC. *Op.*

R. Volkmann. Carborundum[6]. — Die erste Anregung zu den Versuchen, die zur Auffindung des Carborundums führten, gingen von Edison aus; dieser wollte Kohlenstoff zum Krystallisiren bringen. Die hierauf bezüglichen Versuche wurden von E. G. Acheson ausgeführt, der über dieselben in einem Vortrage im Philadelphiaer Franklin-Institut etwa das Folgende berichtete: Es sollte versucht werden, Kohlenstoff in kieselsaurer Thonerde zu lösen, die mittelst des elektrischen Stromes geschmolzen war, und dann sollte die Krystallisation desselben durch Abkühlen der Masse bis zum Erstarren bewirkt werden. Zuerst wurden Mischungen von Kohle und Thonerde elektrisch geschmolzen, wobei kleine, sehr harte Kryställchen resultirten, die nicht untersucht wurden, für die man aber eine Zusammensetzung aus Kohle und Thonerde annahm und ihnen deshalb den Namen Carborundum ertheilte. Es stellte sich dann heraus, dafs bei der Bildung dieser

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 11, 993—995. — [2]) Vgl. JB. f. 1893, S. 206—207. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 11, 995—998. — [4]) Vgl. JB. f. 1893, S. 397—398. — [5]) D. R.-P. Nr. 76629. — [6]) Oesterr. Zeitschr. Berg- u. Hüttenw. 42, 115—118.

Krystalle die Kieselsäure eine wichtige Rolle spielt und dem entsprechend arbeitete man zunächst mit einer Mischung von 40 Proc. Kohle, 40 Proc. Kieselsäure und 20 Proc. Natriumchlorid; später verwendete man 20 Thle. Kohle, 25 Thle. Sand und 10 Thle. Salz. Das Material wurde in einen parallelepipedischen Ofen aus feuerfestem Material eingestampft; an zwei Seiten waren an dem Ofen die Kohleelektroden angebracht, die durch einen aus grobkörniger Kohle bestehenden Kern verbunden waren, der zur dauernden Sicherung des Stromdurchganges diente. — Sobald in diesem Ofen der elektrische Strom auf das Material eine Zeit lang eingewirkt hatte, schlug aus der oberen Decke Kohlenoxydgas heraus, welches angezündet wurde; später traten Dämpfe von Natriumchlorid aus. — Nach Beendigung des Versuches hatten sich in der Materialschicht um den Kohlenkern verschiedene concentrische Schichten gebildet, die verschiedene Zusammensetzung zeigten. Zunächst dem Kern liegt eine schwarzglänzende Masse, eine Mischung von Kohle und Carborund; die Analyse ergab: Si = 68,26 Proc.; C = 30,49 Proc.; Fe_2O_3 = 0,77 Proc.; CaO = 0,48 Proc. — Um diese Schicht lagert sich — als Hauptproduct — das eigentliche Carborundum in hellgrünen Krystallen von der Zusammensetzung: Si = 62,70 Proc.; C = 36,26 Proc.; $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ = 0,93 Proc.; MgO = 0,11 Proc. Nach der Behandlung mit Salzsäure und Natronlauge und nach dem Glühen im Sauerstoffstrome ergab die Analyse dieses Productes folgende Werthe: Si = 69,0 Proc.; C = 30,20 Proc.; $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ = 0,49 Proc.; CaO = 0,15 Proc. Concentrisch um die Carborundumschicht findet sich noch eine weiſse oder graugrünliche, weiche, amorphe Masse, die nach der gleichen Behandlung, wie sie die Carborundumkrystalle erfahren hatten, folgende Zusammensetzung zeigte: Si = 65,42 Proc.; C = 27,93 Proc.; $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ = 5,09 Proc.; CaO = 0,33 Proc.; MgO = 0,21 Proc. Das Carborundum wird von keiner Säure angegriffen; dagegen wird es beim Schmelzen mit Natriumcarbonat zersetzt. — Bei der Fabrikation des Carborundums werden Oefen angewendet, die den beschriebenen Versuchsöfen ähnlich sind. Jeder derselben — fünf waren zur Zeit in Betrieb — producirt pro Tag 100 Pfund Carborundum. Der Ofen wird nach jeder Benutzung abgebrochen. — Die gewonnene Carborundummasse wird unter Wasserzuführung von einem Kollergang zerkleinert, um sie verkaufsfähig zu machen; zur Extraction des noch vorhandenen Eisens wird sie sieben Tage lang mit verdünnter Schwefelsäure behandelt. — An diese Ausführungen von R. Volkmann schliefst die Redaction der Oesterr.

Zeitschr. Berg- u. Hüttenw. einige Bemerkungen. Zunächst wird auf die Arbeit von O. Mühlhäuser[1]) über die Carbide des Siliciums verwiesen, besonders auf die Analyse dieser Körper. — Sodann wird ein Bericht von Frey abgedruckt, der Versuche ausgeführt hat über die Verwendbarkeit des Carborundums als Schleifmittel. Nach diesem Bericht übertrifft das Material an Härte und Schneidekraft bei Weitem den besten Naxoscorundschmirgel; es zeigt eine aufserordentlich geringe Abnutzung und auch sonst sind seine Eigenschaften vorzüglich. Um es allgemein in die Technik einzuführen, müfste sein Preis aber so niedrig sein, dafs es mit dem Schmirgel concurriren könnte. *Kpl.*

L. Gattermann und K. Weinlig. Zur Kenntnifs der Siliciumverbindungen[2]). — Bei der Darstellung von Siliciumtetrachlorid und Siliciumchloroform hängt die Ausbeute an diesen beiden Substanzen, wie der eine der Verfasser in seiner ersten Mittheilung[3]) schon angegeben hat, wesentlich von der Temperatur ab. Um diese möglichst genau zu bestimmen und inne zu halten, bedienen sich Verfasser zur Darstellung der genannten Verbindungen jetzt eines sogenannten Bombenofens. An diesem haben sie eine Verbesserung angebracht, dergestallt, dafs die — in drei mit einander verbundenen und mit zahlreichen, kleinen Oeffnungen zum Austritt des Heizgases versehenen, eisernen Röhren angeordnete — Heizvorrichtung vermittelst eines Triebes hoch und niedrig verstellbar ist. Der Vortheil dieser Verbesserung liegt in dem bedeutend geringeren Gasverbrauch dieser Oefen gegenüber den alten Modellen, sowie in der Möglichkeit einer genaueren Regulirung der Temperatur. — Zur Darstellung von *Siliciumtetrachlorid* wurde wie früher verfahren; nur wurde die Glasröhre, welche das Reactionsgemisch enthielt, in einem beiderseitig offenen, eisernen Rohre in dem soeben beschriebenen Bombenofen erhitzt. Die beste Ausbeute wird bei einer Temperatur von 300 bis 310° erzielt; sie beträgt bis zu 3 Thln. rohes Chlorsilicium auf 1 Thl. Magnesium. An *Siliciumchloroform* war die Ausbeute bei einer Temperatur von 450 bis 500° am besten. — *Siliciumhexachlorid.* Bei der fractionirten Destillation des rohen Chlorsiliciums hinterbleibt, nachdem das bei 57° siedende Tetrachlorid übergegangen ist, ein Rückstand, aus welchem durch weitere Destillation eine bei 145 bis 146° siedende Fraction gewonnen wird. Diese stellt das Siliciumhexachlorid, Si_2Cl_6, dar,

---

[1]) JB. f. 1893, S. 398. — [2]) Ber. 27, 1943—1948. — [3]) Ber. 22, 186; JB. f. 1889, S. 432 ff.

welches bereits von Troost und Hautefeuille durch Einwirkung von Siliciumtetrachlorid auf geschmolzenes Silicium, von Friedel durch Einwirkung von Quecksilberchlorid auf Siliciumhexajodid, Si_2J_6, erhalten worden ist. Die Ausbeute beträgt 10 g aus 50 g rohem Chlorsilicium, so dafs nunmehr der Körper zu einem verhältnifsmäfsig leicht zugänglichen geworden ist. Die Substanz erstarrt in einer Kältemischung zu grofsen Krystallblättern, welche den Angaben Friedel's entsprechend bei — 1° schmelzen. Durch verdünntes Ammoniak wird sie unter Wasserstoffentwickelung und Bildung von gallertiger Kieselsäure zersetzt. Mit Chlorbenzol und Natrium entsteht nicht Siliciumhexaphenyl, sondern das bei 231° schmelzende Siliciumtetraphenyl. Da sich dieses auch aus Siliciumchloroform bildet, so scheint hinsichtlich der Leichtigkeit und der Neigung zur Bildung eine gewisse Analogie zwischen Siliciumtetraphenyl und Triphenylmethan zu bestehen. — *Silicooxalsäure.* Diese Säure ist bereits von Friedel und Ladenburg durch Zersetzung des Hexajodids mit Wasser in nicht völlig reinem Zustande erhalten worden. Verfasser stellten ein Präparat dar, welches 97 Proc. der Säure enthielt, indem sie das Hexachlorid in einer mit Eis gekühlten Platinschale der Luftfeuchtigkeit aussetzten und die entstandene feste, weifse Masse entweder durch Stehen über Kalk oder durch Waschen mit Wasser und Trocknen im Vacuum von Salzsäure befreiten. Die Zusammensetzung der Substanz $(HOOSi.SiOOH)_x$ wurde durch Bestimmung des beim Erwärmen mit Kali frei werdenden Wasserstoffs erschlossen. Die Säure ist ziemlich explosiv; beim Erhitzen auf einem Platinblech oder im Reagenzrohr, ebenso beim Kratzen mit einem eisernen Gegenstande verpufft sie unter lebhafter Feuererscheinung. — *Siliciumoctochlorid.* Dieses Chlorid ist gleichfalls in dem rohen Chlorsilicium enthalten und siedet bei 210 bis 215°. Analyse und Dampfdichtebestimmung nach Victor Meyer in einer Wasserstoffatmosphäre führten zur Formel Si_3Cl_8. Das Octochlorid ist bei — 12° noch flüssig; durch Wasser wird es in eine in Wasser unlösliche, durch bedeutendes Reductionsvermögen ausgezeichnete Säure verwandelt, welche Verfasser für die *Silicomesoxalsäure*, $(HOOSi.SiO.SiOOH)_x$, halten. Dieselbe explodirt in trockenem Zustande noch energischer als die Silicooxalsäure und zersetzt sich beim Reiben mit einem harten Gegenstande schon in feuchtem Zustande. Für die Siliciumchloride wurden folgende Brechungsindices für rothes Licht gefunden: $SiCl_4$ — 1,404, Si_2Cl_6 — 1,45, Si_3Cl_8 — 1,52. *Kp.*

F. J. Wiik. Ueber eine krystallochemische Theorie der

Silicate [1]). — Der Inhalt der vorliegenden, sehr umfangreichen Arbeit — besonders der chemische Theil — ist vielfach so speculativer Natur, dafs er sich einer referirenden Wiedergabe durchaus entzieht. Es handelt sich um einen Versuch, den Zusammenhang zu finden zwischen den Eigenschaften der Silicate und der sie aufbauenden chemischen Elemente; für die letzteren stellt der Verfasser ein besonderes „trialistisches" Schema auf. Bezüglich der zahlreichen Details mufs auf das Original verwiesen werden. *Kpl.*

S. L. Penfield und J. C. Minor jun. Ueber die Zusammensetzung des Topas und deren Beziehung zu seinen physikalischen Eigenschaften [2]). — Um den starken Wechsel im Gehalte der Topase an Fluor zu erklären, nehmen die Verfasser an, dafs eine Ersetzung des Fluors durch Hydroxyl möglich sei. Die generelle Constitution der Topase wäre demnach durch die Formel $[Al(F, OH)]_2 SiO_4$ ausgedrückt. Zur Prüfung dieser Annahme wurde eine Reihe von Topasen analysirt, und zwar von Stoneham in Maine; Pike's Peak, Colorado; Nathrop, Colorado; Utah; San Luis Potosi, Mexico; Schneckenstein, Sachsen; Zacatecas, Mexico; Aduntschilon, Sibirien; Tenagari, Mino, Japan und Minas Geraës, Brasilien. Besonderes Gewicht wurde naturgemäfs auf die Bestimmung des Fluors (nach Berzelius) und des Wassers (Schmelzen mit trockenem Natriumcarbonat) gelegt. Aus den Analysen ergab sich thatsächlich, dafs in den Topasen das Atomverhältnifs $SiO_2 : Al_2O_3 : (F + OH) = 1:1:2$ ist, wie es der angegebenen Formel entspricht.

	Wassergehalt Proc.	Fluorgehalt Proc.	Spec. Gewicht	2 E gelb
Zacatecas, Mexico . . .	0,18	—	3,574	126° 28′
Thomas Range, Utah . .	0,19	20,37	3,565	125° 53′
Nathrop, Colorado . . .	0,29	20,42	3,567	125° 51′
Pike's Peak, Colorado . .	0,48	—	5,567	122° 42′
Tenagari, Japan	0,57	19,50	3,565	120° 59′
Aduntschilon, Sibirien .	0,58	19,24	3,562	118° 46′
San Luis, Mexico	0,80	19,53	3,575	118° 17′
Schneckenstein, Sachsen .	0,93	18,50	3,555	114° 28′
Stoneham, Maine	0,98	18,56	3,560	113° 50′
Minas Geraës, Mexico .	2,45	15,48	3,532	84° 28′

[1]) Zeitschr. Kryst. 23, 379—450. — [2]) Daselbst, S. 321—329.

Mit dem Ersatz des Fluors durch Hydroxyl ändern sich auch die physikalischen Eigenschaften des Minerals, und zwar nimmt das specifische Gewicht ab mit zunehmendem Hydroxylgehalt und ebenso die Gröfse des scheinbaren Winkels der optischen Axen (2 E), wie die nebenstehende Tabelle zeigt. — Die Brechungsindices nehmen mit steigendem Hydroxylgehalte zu, während die Stärke der Doppelbrechung abnimmt; ebenfalls die krystallographischen Axenverhältnisse werden durch die chemische Zusammensetzung beeinflufst. — Zum Schlufs wird noch über einige optische Anomalien an Topasen berichtet und ein Vergleich dieses Minerals mit dem Herderit gezogen. *Kpl.*

C. Friedel. Ueber die Zusammensetzung des Apophyllits[1]). — Verfasser hat eine Anzahl Proben von *Apophyllit* auf ihren Gehalt an Fluor geprüft und gefunden, dafs das Wasser, welches beim Erhitzen des Minerals entsteht, auf Lackmus nicht sauer, wie zu erwarten gewesen wäre, sondern alkalisch reagirte und bei näherer Prüfung einen Gehalt an Ammoniak aufwies. Dieses konnte in der Folge in Apophylliten von den verschiedensten Fundorten, so von Bou Serdoun (Algier), Andreasberg, Guanajuato (Mexico), Grönland, Neu-Schottland, Utö (Schweden) nachgewiesen werden; nur der schöne Apophyllit von Poonah in Indien reagirte nach dem Erhitzen nur äufserst schwach alkalisch. Beim Erhitzen der Apophyllite für sich wird nicht die ganze Menge des Ammoniaks entbunden; der Rückstand liefert vielmehr beim Schmelzen mit Soda neue Mengen des Gases. Am besten wird das fein gepulverte Mineral mit verdünnter Schwefelsäure aufgeschlossen. In den einzelnen Proben wurden so 0,3 bis 0,5 Proc. Ammoniak gefunden. Bei weiteren Versuchen, das Fluor in den Apophylliten als Fluorsilicium nachzuweisen, kam Verfasser eben so wenig zu positiven Ergebnissen; so vermochte er das Element weder in dem Mineral von Bou Serdoun, noch in dem von den Faröer Inseln, von Utö und von Andreasberg nachzuweisen, im Gegensatz zu den Befunden von Berzelius und Rammelsberg, nach denen in den Apophylliten von Utö und Andreasberg Fluor enthalten ist. Verfasser ist jedoch der Ansicht, dafs durch keine der von diesen Forschern angewandten Untersuchungsmethoden mit unbedingter Sicherheit die Gegenwart des Fluors habe nachgewiesen werden können. Was die Formel des Apophyllits anlangt, so führten die Analysen zwar hinsichtlich der Kieselsäure, des Calciums und des Kaliums zu übereinstimmenden

[1]) Compt. rend. **118**, 1232—1237.

Werthen, diese selbst jedoch nicht zu einer annehmbaren einfachen Formel. *Kp.*

F. W. Clarke. Die Constitution der Zeolithe [1]. — Versuch einer Systematik der Zeolithe auf Grund ihrer Verwandtschaft mit den Feldspathen, jedoch mit der Einschränkung, daſs nicht alle Zeolithe aus Feldspath entstanden, und bestimmte Glieder dieser Gruppe Verbindungen von ganz anderem Typus sind. Die complicirt zusammengesetzten Aluminiumsilicate werden als Substitutionsproducte der normalen Salze $Al_4(SiO_4)_3$, $Al_4(Si_3O_8)_3$ etc. betrachtet, in denen die Säureradicale SiO_4 und Si_3O_8 einander vertreten können. So entstehen für Albit und Anorthit die Constitutionsformeln:

$$
Al\left\langle\begin{array}{l} Si_3O_8\equiv Na_3 \\ Si_3O_8\equiv Al \\ Si_3O_8\equiv Al \end{array}\right.
\qquad\qquad
\begin{array}{l}
Al\left\langle\begin{array}{l} SiO_4\equiv Al \\ SiO_4\equiv Al \\ SiO_4=Ca \end{array}\right. \\
\qquad\; | \\
\qquad Ca \\
\qquad\; | \\
Al\left\langle\begin{array}{l} SiO_4=Ca \\ SiO_4\equiv Al \\ SiO_4\equiv Al \end{array}\right.
\end{array}
$$

Unter der oben gemachten Annahme der gegenseitigen Vertretbarkeit von SiO_4 und Si_3O_8 können aus diesen beiden Ausdrücken die Formeln einer Reihe von Zeolithen abgeleitet werden, und man gelangt, wenn vorübergehend das in den Zeolithen enthaltene Wasser lediglich als Krystallisationswasser betrachtet wird, zu folgenden zwei allgemeinen Formeln, denen zwei gröſsere Gruppen der betrachteten Mineralien entsprechen.

$$1.\quad Al_6X_6\overset{I}{R}_6\,n\,aq. \text{ und } Al_3X_3\overset{I}{R}_3\,n\,aq.$$

$$2.\quad Al_4X_6\overset{I}{R}_{12}\,n\,aq. \text{ und } Al_2X_3\overset{I}{R}_6\,n\,aq.$$

In diesen ist $X = SiO_4$ oder Si_3O_8 und $R = Ca$; jedoch kann Ca durch Ba, Sr, K_2 und besonders häufig durch Na_2 vertreten sein. Zu der ersten Gruppe der Zeolithe, welche durch das Verhältniſs $Al:X = 6:6$ oder $3:3$ charakterisirt ist, gehören *Thomsonit*, $Al_6(SiO_4)_6Ca_3 . 7H_2O$. Wird berücksichtigt, daſs vier Siebentel des Wassers als Constitutionswasser vorhanden ist, was dargestellt wird durch Ersetzen von Al durch $Al{=}(OH)_2H_2$, so ergiebt sich die Formel $Al_4(SiO_4)_6Ca_3(AlO_2H_2)_2H_4 . 3H_2O$. *Gismondit*, wahrscheinlich $Al_6(SiO_4)_6Ca_3 . 12H_2O = Al_2(SiO_4)_6Ca_3(AlO_2H_2)_4H_8 . 4H_2O$. *Edingtonit*, wahrscheinlich $Al_6X_6Ba_3 . 12H_2O$; $X = {}^3/_4\,SiO_4$ und ${}^1/_4\,Si_3O_8$. *Philipsit*, $Al_6X_6CaR_4 . 15H_2O$; $R = Na$ oder K. *Har-*

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 7, 267—274; Sill. Amer. J. [3] **48**, 187—193.

motom, $Al_6X_6Ba_3 . 15 H_2O$; $Si_3O_8 : SiO_4 = 1:1$. *Lewynit*, $Al_6X_6Ca_3 . 15 H_2O$; $SiO_4 : Si_3O_8 = 3:2$. *Chabasit*. Derselbe steht zwischen $Al_6X_6Ca_3 . 18 H_2O$ und $Al_3X_3Na_3 . 9 H_2O$; $SiO_4 : Si_3O_8 = 1:1$. Unter Berücksichtigung des Constitutionswassers ergeben sich die Formeln: $Al_4X_6Ca_3H_4(AlO_2H_2)_2 . 14 H_2O$ und $Al_2X_3Na_3H_2(AlO_2H_2) . 7 H_2O$. *Gmelinit*, $Al_3X_3Na_3 . 9 H_2O$; $SiO_4 : Si_3O_8 = 1:2$. *Hydronephelit*, $Al_3(SiO_4)_3Na_2H . 3 H_2O$, und *Offretit*, $2 Al_3(Si_3O_8)_3K_3 . 8 H_2O + Al_3(SiO_4)_3CaH . 8 H_2O$. Zu der zweiten Gruppe der Zeolithe, welche durch das Verhältnifs $Al:X = 4:6$ oder $2:3$ definirt ist, gehören: *Foresit*, $Al_4(SiO_4)_6CaH_{10} . H_2O$. *Skolezit*, $Al_4(SiO_4)_6Ca_2H_8 . 2 H_2O$. *Laumontit*, $Al_4X_6Ca_2H_8 . 4 H_2O$; $SiO_4 : Si_3O_8 = 5:1$. *Heulandit*, $Al_4X_6Ca_2H_8 . 6 H_2O$; $SiO_4 : Si_3O_8 = 1:1$. *Brewsterit*, wie Heulandit, jedoch Calcium durch Baryum und Strontium ersetzt. *Epistilbit*, isomer mit Heulandit, jedoch ist ein Theil des Wassers wahrscheinlich Constitutionswasser. *Stilbit*, $Al_4X_6Ca_2H_8 . 8 H_2O$; $SiO_4 : Si_3O_8 = 1:1$. *Faujasit*, wahrscheinlich $Al_4X_6Na_2CaH_8 . 15 H_2O$; $SiO_4 : Si_3O_8 = 2:1$. *Natrolith*, $Al_2(SiO_4)_3Na_2H_4$. Die aufgeführten Zeolithvarietäten unterscheiden sich hauptsächlich durch ihren Wassergehalt; wird das Wasser theilweise als Constitutionswasser betrachtet, so müssen mehrere Glieder der ersten Reihe in die zweite versetzt werden. Mehrere Arten, wie der Thomsonit, Chabazit, Skolezit, Laumontit, und unter Umständen auch Stilbit, liefern beim Schmelzen Anorthit, woraus der Zusammenhang mit den Feldspathen hervorgeht. Im Gegensatz zu diesen Zeolithen, welche als die normalen bezeichnet werden können, leiten sich die folgenden Arten von einem anderen Typus ab. *Ptilolith*, $Al_2(Si_2O_5)_5CaH_2 . 6 H_2O$, *Mordenit*, $Al_2(Si_2O_5)_5\overset{I}{R}_2H_2 . 6 H_2O$ und *Laubanit*, $Al_2(SiO_3)_5Ca_2 . 6 H_2O$, erweisen sich unter einander verwandt. Die Formel des *Analcims* steht noch nicht hinlänglich fest. Da sich *Leucit* und *Analcim* durch Einwirkung von Alkalilösungen in einander umwandeln lassen, so gehören sie anscheinend dem gleichen Typus an. Die Formel des Leucits ist demgemäfs $Al(SiO_3)_2K$ und die des Analcims $Al(SiO_3)_2Na + H_2O$. Wahrscheinlich sind diese Formeln jedoch zu vervielfachen wegen des Ueberganges beider Mineralien in Feldspathe. Schliefslich werden zuweilen noch zu den Zeolithen gerechnet, obwohl sie kein Aluminium enthalten, *Okenit*, $Ca_2(Si_2O_7)_3CaH_2(H_3)_2$, *Gyrolith*, $Ca_2(Si_2O_7)_3(CaH_3)_2H_4$ und *Apophyllit*, $Ca_2(Si_2O_7)_3(CaOH)_2(H_4)_3$. Diese drei Mineralien sind ohne Zweifel verwandt, da sie in einander umgewandelt werden können. Vielleicht gehört auch der Plombierit in diese Gruppe. *Kp.*

F. Knapp. Der feurige Flufs und die Silicate [1]). — Feurig flüssige Silicate sind ausgezeichnete Lösungsmittel nicht nur für Silicate selbst, woraus sich die homogene Mischung der verschiedenen entstehenden Silicate herleitet, sondern auch für *Salze*, *Metalloxyde*, *Metalle* und *Säuren*. Bei der Abkühlung erstarren die Lösungen entweder als homogene Massen von gleicher Beschaffenheit, oder ein Theil des Gelösten scheidet sich ab, bald nur als Trübung, bald als ausgebildete Krystallisation. *Spiegelglas* enthält 2 bis 3 Proc. *Natriumsulfat*, welches mit Wasser nicht ausgezogen werden kann. Im Uebrigen gehört dieses Salz zu den in schmelzenden Silicaten schwerer löslichen Stoffen; ein Ueberschufs wird vom Schmelzflufs abgeschieden und bildet die „Glasgalle" genannte Schlacke. *Calciumphosphat* spielt bei der Herstellung von Milchglas eine wesentliche Rolle. Sätze von 13 bis 20 Proc. Beinasche liefern ein bei rascher Abkühlung blank erstarrendes Glas, welches sich aber beim Wiedererwärmen milchig trübt, „anläuft". Wird das Erkalten sehr verzögert, so erhält man neben der Trübung Krystalle von secundärem Calciumphosphat. Ein geschmolzener Glassatz, welcher an sich schon 50 Proc. Kieselsäure enthielt, nahm noch 100 Proc. Kieselerde auf, wodurch die Schmelze zunehmend streng- und zähflüssiger, sowie fadenziehend wurde. Beim Abkühlen scheidet sich die überschüssig gelöste *Kieselsäure* wieder ab, theils milchglasartig fein vertheilt, theils strahlig krystallinisch, theils auch in regelmäfsigen, dem Tridymit ähnlichen Sechsecken. Bestand der ursprüngliche Glassatz aus Sand und alkalischen Carbonaten, so läfst sich die ausgeschiedene, krystallisirte Kieselsäure durch Aufschliefsen mit Salzsäure isoliren. Auch *Zinnoxyd* löst sich reichlich im Glasflufs auf; ein solcher mit 20 Proc. Zinnoxyd giebt bei raschem Erkalten noch ein klares Glas, bei langsamem Abkühlen dagegen reichlich krystallinische Ausscheidungen in Gestalt langgestreckter, dünner Nadeln von reinem Zinnoxyd, SnO_2. Dieselben können durch Aufschliefsen der Schmelze mit Flufssäure isolirt werden. *Thonerde* giebt erst Ausscheidungen, wenn ihr Gewicht das des ursprünglichen Satzes erreicht. Das erkaltete Glas erscheint als eine durchscheinende, wachsähnliche Masse. Unter dem Mikroskop gewahrt man zahlreiche, wohlausgebildete Krystalle. Dieselben sind von hohem Glanze, widerstehen der Flufssäure und verdünnten Mineralsäuren und erweisen sich als reine Thonerde. Die Schmelze enthielt 37,2 Proc. chemisch gebundene und 23 Proc.

[1]) Naturw. Rundsch. 9, 413—416.

als freie Krystalle abgeschiedene Thonerde. *Eisenoxyd* beginnt sich erst auszuscheiden, wenn der Gehalt des Glasflusses 40 Proc. übersteigt. Die Schmelze ist von grauschwarzer Farbe und besitzt kein glasartiges, sondern mehr ein steiniges Aussehen von krystallinischem Bruch. In Dünnschliffen lassen sich zahllose undurchsichtige, gestreckte Krystalle von lebhaftem Glanz erkennen. Dieselben stellen, mittelst Fluſssäure von der glasigen Grundmasse befreit, ein flimmerndes, stark vom Magneten angezogenes Pulver von *Eisenoxyduloxyd* dar. Wie das Eisen, so verhält sich auch das *Mangan*. Die undurchsichtigen, durch Aufschlieſsen des Flusses mit Soda und nachherige Behandlung mit Schwefelsäure isolirten, braunrothen Krystalle sind Manganoxyduloxyd. Der zur Herstellung des Glases verwendete Pyrolusit geht nach Abgabe seines überschüssigen Sauerstoffs als Oxydul in das Glas ein. Satz zu weiſsem Glase, mit 2,5 Proc. *Bichromat* geschmolzen, giebt lediglich ein homogenes, grasgrünes Glas. Bei einem etwa 3 Proc. *Chromoxyd* entsprechenden Zusatze entsteht *Chromaventurin*. Die glänzenden, ungemein scharf ausgebildeten grasgrünen Krystalle lassen sich vermittelst Fluſssäure rein gewinnen und bilden dann ein grünes Krystallmehl von *Chromoxyd*. Dieses Oxyd ist demnach in geringerem Grade löslich, als die Oxyde von Eisen und Mangan. Der *Kalk* übertrifft jedoch an Löslichkeit alle bisher angeführten Verbindungen. Selbst bei dem doppelten Gewichte Kalk bleibt die Schmelze bei rascher Abkühlung noch klar; bei langsamem Erkalten nimmt sie dagegen ein steiniges Aussehen an. Die nadelartigen Ausscheidungen lassen sich indessen nicht isoliren. Beim Zusammenschmelzen von weiſsem Glase mit *Kalium-* oder *Natriumpolysulfuret* entsteht ein homogenes Glas von tiefrother Farbe, welches unter Umständen beim Erkalten Krystalle abscheidet. Dasselbe Glas von braunrother Farbe wird beim Verschmelzen alkalireicher Gläser mit Schwefel erhalten, wenn der Gehalt an Kieselsäure nicht höher ist, als dem Verhältniſs $2\,SiO_2 : 5\,MO$ entspricht. Geht der Gehalt der Kieselsäure über diesen Betrag hinaus, so bleiben die Gläser farblos. Die Reaction ist sehr empfindlich und die Grenze sehr scharf. Diese Beobachtungen deuten darauf hin, daſs im Glase *freie Alkalien* gelöst enthalten sein können. Das *Gold* ist einer der in geschmolzenem Glase schwer löslichsten Körper und bedarf zu seiner Aufnahme in dem für die Glasfabrikation erforderlichen Maſse der Weiſsgluth. Auch hierbei wird es von bleifreien Gläsern nur im Betrage von Zehntausendsteln, von bleihaltigen Gläsern zu Tausendsteln aufgenommen, ein Betrag,

welcher durch die aufserordentliche Färbekraft des Metalls wieder ausgeglichen wird. Bei langsamer Kühlung scheidet sich das Gold aus gesättigter Lösung schwarz, aus schwachen Lösungen gelbroth („leberig, durchgegangen") aus. Rasch abgekühlt bleibt das Glas, auch bei reichstem Goldgehalt, stets farblos durchsichtig, entwickelt aber dann beim Wiedererhitzen bis zur Erweichung die feurige Rubinfarbe (das „Anlaufen"). Beide Ausscheidungen, die schwarze wie die rothe, sind Niederschläge von metallischem Gold. *Kp.*

F. Knapp. Der feurige Flufs und die Silicate [1]. — Beim Schmelzen von Glas mit *Kupferoxyd* und einem Reductionsmittel, z. B. Eisenhammerschlag, geht das Kupfer bedeutend reichlicher in das Glas, als das Gold. Bei raschem Erkalten entsteht ein farbloses Glas, welches, wie das Goldglas, beim Wiedererwärmen blutroth anläuft („*Kupferrubin*"). Bei langsamer Abkühlung bilden sich, schon bei einem Gehalte von etwa 1 Proc. Kupfer im Glase, Ausscheidungen, welche bei höheren Kupfergehalten als mit blofsem Auge erkennbare, scharf ausgeprägte und mefsbare octaëdrische Krystalle erscheinen („*venetianischer Aventurin*"). Sind diese Krystalle mikroskopisch klein, so gewinnt das Glas das Aussehen eines opaken Körpers von hochrother Farbe und wird als *Hämatinon* bezeichnet. Die mikroskopischen wie die makroskopischen Krystalle sind nach Farbe, Glanz, Form und Einwirkung auf Silbernitrat metallisches Kupfer. Bei der Einwirkung auf Silbernitrat geht Kupfer unter Abscheidung von Silber in Lösung. Ungemein energisch ist die Aufnahme des *Silbers* durch das Glas. Schon bei beginnender Rothgluth färbt sich dasselbe, wenn es mit Chlorsilber oder auch mit metallischem Silber bestrichen wird, gelb und, bei wiederholter Behandlung, orange („*Lasur*"). Die zur satten gelben Farbe erforderlichen Mengen Silber sind sehr gering, entsprechend etwa 0,12 bis 0,18 Proc. des Glases. Da die Färbung durch Lasur jedoch nur eine oberflächliche ist und sich bei sechs Lasuren erst auf 0,55 mm erstreckt, so kommen auf die wirklich gefärbte Glasschicht etwa 2,5 Proc. Silber. Unter Umständen lassen sich in der Lasur mittelst des Mikroskops Krystalle entdecken. Ein Glassatz aus Sand mit Potasche und 40 bis 50 Proc. *Mennige*, mit entsprechenden Reductionsmitteln geschmolzen, giebt bei schnellem Abkühlen ein farbloses, bei nachträglichem Erhitzen stark schwarz anlaufendes Glas. Langsam erkaltet, giebt es eine schwarze Masse, welche mikroskopisch kleine, metallglänzende

[1]) Naturw. Rundsch. 9, 431—432.

Körner einschliefst. Die aufgeführten Beobachtungen lassen sich am besten auf physikalische Lösungsvorgänge zurückführen, welche in den Glasflüssen stattfinden. Dagegen erscheint die Erklärung der mitgetheilten Thatsachen durch rein chemische Vorgänge gezwungen und die Aufstellung von chemischen Formeln als Ausdruck der Constitution jener Schmelzproducte mifslich. Als Ursache des Farbenwechsels beim Anwärmen der Gold- und Kupfergläser nimmt Verfasser an, dafs die Metalle in den farblosen Gläsern als Atome, in den rothen Gläsern als Moleküle gelöst enthalten sind. *Kp.*

T. W. Hogg. Das Vorkommen von Cyan-Stickstoff-Titan im Ferromangan [1]). — Zur Darstellung von Cyan-Stickstoff-Titan, welches neben Stickstofftitan und Kohlenstofftitan in den meisten Ferromanganen vorkommt, empfiehlt Verfasser gröfsere Mengen des Metalls mit verdünnter kalter Salpetersäure zu behandeln, nach 24 stündiger Einwirkung den Rückstand abzufiltriren, zu waschen und zu trocknen. Das pulverisirte Product wird so lange vorsichtig geschlämmt, bis die kupferfarbigen Krystalle übrig bleiben. Es wurden so 0,032 Proc. der Substanz erhalten, welche stark metallisch glänzende, spiegelnde, das ganze Ferromangan durchsetzende Kryställchen bildet, von denen 50000 auf 1 ccm kommen. Ihre Gröfse beträgt 0,003 bis 0,03 mm, das spec. Gew. 4,2 bis 5,1, der Titangehalt 60 bis 80 Proc. *B.*

Zirkon, Thor, Zinn, Germanium.

Henri Moissan. Ueber die Verflüchtigung von Kieselsäure und Zirkonerde und über die Reduction dieser Verbindungen durch Kohlenstoff [2]). — Eine inhaltlich gleiche Abhandlung hat Verfasser unter derselben Ueberschrift im vorigen Jahre in den Compt. rend. veröffentlicht [3]). *Kp.*

F. P. Venable. Studie über die Chloride des Zirkons [4]). — Die Darstellung von reinem wasser- und salzsäurefreiem Zirkonchlorid bietet aufserordentliche Schwierigkeiten, wie aus dem kritischen Bericht hervorgeht, der im ersten Theile der vorliegenden Arbeit über die zahlreichen, zum Theil ganz erfolglosen, zum Theil wenig befriedigenden Untersuchungen über das Zirkonchlorid gegeben wird. Da nun dieser Körper voraussichtlich ein geeignetes Material für die Atomgewichtsbestimmung des Zirkons ist, so

[1]) Stahl und Eisen **14**, 1029. — [2]) Bull. soc. chim. [3] **11**, 863—865. — [3]) Vgl. JB. f. 1893, S. 201. — [4]) Amer. Chem. Soc. J. **16**, 469—475.

nahm der Verfasser die Versuche zur Reindarstellung desselben wieder auf. Zur Verwendung gelangte ein aus Salzsäure krystallisirtes wasserhaltiges Zirkonchlorid. Ueber Chlorcalcium kann dieses nicht bis zur Gewichtsconstanz getrocknet werden, ebenso wenig über Natriumhydroxyd. Auch im trockenen Luftstrome giebt es dauernd Salzsäure ab und man erhält nur Oxychloride. Dagegen gelangt man zu dem wasserfreien Salz, wenn man das aus Salzsäure auskrystallisirte Product einmal mit Wasser abspült und dann über Schwefelsäure in einen Exsiccator stellt, der von Zeit zu Zeit evacuirt wird. Der erhaltene Körper löst sich vollkommen klar in Wasser. — Nachdem auf diese Weise die Möglichkeit dargethan war, zu wasserfreiem Zirkonchlorid zu gelangen, verfuhr der Verfasser zur Trocknung und völligen Entfernung der Salzsäure aus dem Zirkonchloridhydrat in der Weise, dafs er dieses in einem trockenen Chlorwasserstoffstrome bei 100 bis 110° erhitzte, wobei es zuerst schmilzt, nach dem Abgeben des Wassers und der überschüssigen Salzsäure aber wieder fest wird. Bei langsamem Trocknen wurden auf diese Weise schöne Kryställchen erhalten, die durchaus gewichtsconstant sind. Zum Schlusse der Arbeit wird noch angegeben, dafs es bei der Trennung der Kieselsäure vom Zirkon nicht zweckmäfsig ist, so stark zu erhitzen, bis alle Kieselsäure unlöslich geworden ist; vielmehr kommt man besser zum Ziel, wenn man durch Erhitzen zunächst nur einen Theil der Kieselsäure abscheidet und dann den beim Zirkon verbleibenden Rest später durch Zusatz von Fluorwasserstoffsäure entfernt. *Kpl.*

James Locke. Ueber Thoriummetaoxyd und dessen Hydrate [1]. — Ueber das *Thoriummetaoxyd*, welches durch nicht zu starkes Glühen des Thoriumoxalats entsteht, haben zuerst Cleve und Bahr berichtet, welche es als eine Modification der gewöhnlichen Thorerde betrachteten. Nach den Versuchen des Verfassers ist das *Thoriummetaoxyd* ein dem Thorium eigenthümliches Oxyd und besitzt die Zusammensetzung Th_3O_5. Die Bildung desselben beim Glühen des Oxalats erklärt sich durch die reducirenden Eigenschaften der Oxalsäure. Denn wenn gewöhnliche Thonerde im Wasserstoffstrome kräftig erhitzt wird, so entsteht so viel Wasser, als dem Uebergange von ThO_2 in Th_3O_5 entspricht. Der Rückstand zeigte die charakteristischen Eigenschaften des Metaoxyds, sich nach dem Abdampfen der Säuren in Wasser zu einer schön opalescirenden Flüssigkeit zu lösen. Zur Darstellung des *Thorium-*

[1] Zeitschr. anorg. Chem. 7, 345—350.

metahydroxyds wurde das Metaoxyd mit Salzsäure 1:1 zur Trockne eingedampft, durch Waschen mit der gleichen Säure von geringen Mengen Tetrachlorid befreit, darauf in heifsem Wasser gelöst und die heifse, röthlich opalescirende Lösung mit Ammoniak gefällt. Der entstehende Niederschlag wurde durch Decantiren ausgewaschen, auf dem Wasserbade zur Trockne gedampft und im Vacuumexsiccator vollkommen getrocknet. Er entsprach dann genau der Formel $Th_3O_5 . H_2O$. Eine andere Probe, welche bei 40° gefällt und nur im Vacuum getrocknet wurde, hatte die Zusammensetzung $Th_3O_5 . 2H_2O$. Die Wasserbestimmung wurde durch Glühen der Substanz im Kugelrohr ausgeführt; der hierbei verbliebene Rückstand erwies sich als rückgebildetes Metaoxyd. Zur Bestimmung des Thoriums wurde derselbe durch Schmelzen mit Natriumbisulfat aufgeschlossen und die Schmelze in bekannter Weise verarbeitet. — Wenn man den Rückstand untersucht, den eine wässerige Lösung des Thoriummetaoxyds beim Eintrocknen im Vacuum hinterläfst, so enthält derselbe Chlor, welches von der Behandlung des Metaoxyds mit Salzsäure stammt, um es löslich zu machen. Ebenso enthält der aus der wässerigen Lösung des Metaoxyds auf Zusatz von Salzsäure fallende Niederschlag geringe Mengen Chlor; im Uebrigen ist er aber mit dem vorigen Präparat identisch und stellt nichts anderes dar, als ein mit Tetrachlorid verunreinigtes Thoriummetahydroxyd, $Th_3O_5 . 2H_2O$. Wird dieses Hydroxyd mit Säuren behandelt, so löst es sich nicht, wie schon Cleve beobachtet hat, aber es geht aus dem flockigen in einen feinen schleimigen Zustand über. Dieses Präparat, mit Salzsäure und Alkohol ausgewaschen und im Vacuum getrocknet, enthielt noch etwa 2 Proc. Chlor, stellte im Uebrigen aber wieder das Hydroxyd $Th_3O_5 . H_2O$ dar. Danach erweist sich die Einwirkung der Säuren auf das Oxyd Th_3O_5, um es löslich zu machen, als eine Art Hydratation, und das Thoriummetahydroxyd, $Th_3O_5 . H_2O$, existirt in zwei äufserlich unterschiedlichen Modificationen, je nachdem es durch Säuren oder Alkalien ausgefällt ist. *Kp.*

C. Böttinger. Zur Reinigung des Thoroxyds [1]). — Nach den Erfahrungen von Heinrich Orth kann die Beobachtung, dafs sich Thoriumoxalat in warmer Ammoniumoxalatlösung zu einer durch Säuren fällbaren Flüssigkeit löst, zur Reindarstellung der Thorerde benutzt werden. Das so erhaltene Oxyd ist nach dem Glühen rein weifs, während das aus dem nach der gewöhn-

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 6, 1.

lichen Methode hergestellten Oxalat bereitete Oxyd nach dem Glühen bräunlich gefärbt erscheint. Lösungen zur Herstellung von Auer'schen Glühstrümpfen lassen sich auf folgende Weise bereiten. Thoriumoxalat und Magnesiumsulfat werden im molekularen Verhältnifs gemischt und geglüht. Der Rückstand wird mit concentrirter Schwefelsäure übergossen und die überschüssige Säure abgeraucht. Auf Zusatz von Wasser entsteht eine theilweise Lösung, in welcher das Ungelöste suspendirt bleibt. Zu dieser Suspension wird dann noch Cersulfat gefügt. Oder es wird der geglühte Rückstand mit Zirkonsulfat und Schwefelsäure versetzt und die überschüssige Säure abgeraucht. Die zurückgebliebenen Sulfate lösen sich in Wasser vollkommen; die Lösung löst Cersulfat. *Kp.*

P. Jannasch. Berichtigung [1]). — Verfasser weist darauf hin, dafs die von C. Böttinger [2]) beschriebene Methode zur Darstellung reiner *Thorerde* bereits früher [3]) von ihm angewendet worden ist. *Kp.*

Conrad Volck. Ueber die Verbindungen der Thorerde mit Phosphorsäure und Vanadinsäure [4]). — Cleve hat sowohl ein neutrales tertiäres Thoriumphosphat, entstanden durch Fällung von Thoriumnitrat mit Dinatriumphosphat, als auch ein secundäres Salz beschrieben, welches er durch Umsetzung von Thoriumchlorid mit Orthophosphorsäure erhalten hat. Während Verfasser das secundäre Phosphat leicht rein darstellen konnte, vermochte er die Angaben von Cleve bezüglich des tertiären Salzes nicht zu bestätigen. Zur Darstellung des *secundären Thoriumphosphats*, $Th(HPO_4)_2 . H_2O$, wurde nach Cleve's Vorschrift eine verdünnte Thoriumchloridlösung mit einer verdünnten Lösung von reiner Orthophosphorsäure gefällt. Es entstand sofort ein weifser, voluminöser Niederschlag, welchem durch Waschen mit Wasser von 60° leicht die überschüssige Phosphorsäure entzogen werden konnte. Beim Trocknen bei 100° erhärtet das Phosphat zu einer hornartigen Masse. Zur Gewinnung des tertiären Thoriumphosphats wurde Thoriumchloridlösung sowohl nach den Angaben von Cleve mit Dinatriumphosphat, als auch mit anderen Alkaliphosphaten in der Kälte und in der Wärme gefällt. Es bildeten sich voluminöse weifse Niederschläge von wechselnder Zusammensetzung, welche noch Natriumphosphat enthielten und hiervon nicht zu befreien waren. Auch unter anderen Bedingungen gelang es

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 6, 175. — [2]) Vgl. vorstehendes Referat. — [3]) JB. f. 1893, S. 404. — [4]) Zeitschr. anorg. Chem. 6, 161—167.

Verfasser nicht, das tertiäre Salz zu erhalten, so dafs er, da auch die von Cleve mitgetheilten Analysenresultate wenig befriedigend sind, daran zweifelt, dafs ein neutrales Thoriumphosphat jemals dargestellt worden ist. — Von Cleve ist ein complicirt zusammengesetztes Thoriumvanadat als braunrothes Pulver beschrieben worden. Verfasser gelangte durch Fällung einer verdünnten Thoriumchloridlösung mit einer etwa 8 proc. Lösung von Ammoniummetavanadat in der Kälte zu einem *secundären Thoriumvanadat*, $Th(HVO_4)_2 . 5 H_2O$, welches somit dem oben beschriebenen Phosphat entspricht. Es ist grünlichgelb gefärbt, im trockenen Zustande etwas dunkler als im feuchten und ist auch in verdünnten Säuren verhältnifsmäfsig leicht und mit gelber Farbe löslich. Beide Salze sind für Thorium charakteristisch; die Abscheidung desselben aus seinen Lösungen in Form beider Verbindungen ist eine vollkommene. *Kp.*

Gerhard Krüfs. Zur Kenntnifs der Schwefelverbindungen des Thoriums. Zweite Mittheilung [1]). — Bereits früher [2]) hatte Verfasser in Gemeinschaft mit C. Volck nachgewiesen, dafs die vermeintlichen Verbindungen ThS_2 und $Th_3O_4S_2$ von Berzelius und Chydenius nicht existiren; jedoch war es nicht gelungen, ihre wirkliche Zusammensetzung einwandfrei festzustellen. Die jetzigen Versuche machen es wahrscheinlich, dafs in ihnen ein *Thoriumoxysulfid*, $ThOS$, vorliegt. Das sogenannte *schwarze Thoriumsulfid* wurde nach Chydenius' Vorschrift durch Ueberleiten von Schwefelkohlenstoffdämpfen über Thorerde bei heller Rothgluth und möglichst sorgfältigem Luftabschlufs dargestellt. Die schwarze Farbe ist dem Präparat nicht eigenthümlich, sondern rührt von abgeschiedenem Kohlenstoff her. Die Analysenergebnisse stimmen am besten mit der Bildung von $ThOS$ überein, das, abgesehen von dem beigemengten Kohlenstoff, je nach geringen Aenderungen bei der Darstellung noch etwas unangegriffene Thorerde oder vielleicht geringe Mengen Thoriumsulfür, ThS, enthält. Das *Thoriumoxysulfid* zieht bei höherer Temperatur mit grofser Begierde Sauerstoff an, wodurch seine Darstellung erschwert wird. Zur Analyse wurden die Präparate entweder in Königswasser gelöst und aus der verdünnten Lösung Thorerde und darauf Baryumsulfat gefällt, oder sie wurden durch Glühen im Sauerstoffstrome in Thorerde und schweflige Säure zerlegt. Diese wurde in Kalilauge und Bromwasser aufgefangen. — *Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Thoriumhalogenverbindungen*

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 6, 49—56. — [2]) JB. f. 1893, S. 404.

auf trockenem Wege. Es wurde die Einwirkung von trockenem Schwefelwasserstoff bei Rothgluth auf Ammoniumthoriumchlorid und Kaliumthoriumchlorid untersucht, welche durch Eindunsten der salzsauren Lösungen von Thorerde mit überschüssigem Chlorammonium oder Chlorkalium erhalten worden waren und sich nachträglich als Oxychloride erwiesen. Aus Ammoniumthoriumoxychlorid hinterbleibt ein braunes Thoriumoxysulfid, $ThOS$, welches nur Spuren Chlor enthält, während Chlorammonium fortsublimirt. Das so erhaltene Präparat wurde ohne Weiteres der Analyse unterworfen. Die Reactionsproducte von Schwefelwasserstoff auf Kaliumthoriumoxychlorid mufsten dagegen zunächst durch Behandlung mit Wasser, Alkohol und Schwefelkohlenstoff von Chlorkalium und Schwefel befreit werden. So wurden hellbraun gefärbte Substanzen gewonnen, welche weder Chlor noch Kalium enthielten, jedoch von wechselnder Zusammensetzung waren. Gleichwohl ist Verfasser geneigt, auch in ihnen die Anwesenheit von Thoriumoxysulfid anzunehmen. Der zur Darstellung gebrauchte Schwefelwasserstoff wurde in allen Fällen durch eine saure Chromochloridlösung geleitet und so von Sauerstoff möglichst befreit. Durch Behandlung von Thoriumoxychlorid $ThOCl_2$, welches durch Verdampfen einer salzsauren Lösung von Thoriumchlorid erhalten wird, mit trockenem und luftfreiem Schwefelwasserstoff bei Rothgluth entstehen gleichfalls hellbraun gefärbte, nicht ganz einheitliche Präparate, deren Zusammensetzung derjenigen des Thoriumoxysulfids, $ThOS$, nahe kommt. *Kp.*

G. Vortmann und H. Spitzer. Gewinnung von Zinn[1]. — Das Zinn (Weifsblechabfälle, Erze etc.) wird durch Erhitzen mit Schwefel und Soda oder durch Kochen in einer Lösung von Schwefelnatrium in Natriumsulfostannat übergeführt, worauf man dessen Lösung nach Zusatz von Ammoniak und Ammoniumsulfat elektrolysirt. *Op.*

Stockmeier. Ueber eine merkwürdige Bildung der grauen Modification des Zinns[2]. — Die etwa 10 Jahre alten gegossenen Zinnplatten auf dem Postthurm zu Rothenburg a. T. zeigten plötzlich im Jahre 1893 eine bedeutende Corrosion und Zerfall, die weder durch fehlerhaftes Material noch durch äufsere mechanische oder chemische Einflüsse erklärbar waren. Vielmehr hatte in Folge der abnorm strengen Kälte des Winters 1892/93 eine *Umwandlung des Zinns* aus der weifsen in die graue Modification

---

[1]) D. R.-P. Nr. 73826. — [2]) Verhandl. d. Ges. Deutsch. Naturf. und Aerzte, 1893, II, 97—99; Ref.: Chem. Centr. 65, II, 409.

stattgefunden, wie dies auch früher bereits vielfach beobachtet worden war. Das graue Zinn stellt eine körnige, pulverige Substanz dar, und mit solchen Massen waren auch einzelne Zinnplatten des Turmes bedeckt. Das specifische Gewicht des grauen Zinns vom Rothenburger Postthurm war bei 15° = 0,8466; nach kurzem Erwärmem im Dampfschrank zeigte das Zinn wieder die weifse Farbe des elektrolytisch gefällten Metalles und sein specifisches Gewicht war 7,144, während das unveränderte Zinn das spec. Gew. 7,2984 hatte. (Die Differenz rührt von einem geringen Gehalt des umgewandelten Zinns an Oxydul her.) Sehr interessant ist es, dafs die sehr alten, ausgewalzten Zinnplatten, die die Bedachung des Rathhausthurmes in Rothenburg bilden, keinerlei Umwandlung erlitten hatten, was gleichfalls mit früheren Beobachtungen übereinstimmt, dafs nur gegossenes Zinn der Umwandlung ausgesetzt ist. *Kpl.*

Georg Buchner. Ueber das verschiedene Verhalten und die Structur des aus verschiedenen Lösungen gefällten metallischen Zinns und die Herstellung reinen Zinnpulvers [1]). — Je nachdem man metallisches Zinn durch Zink oder Aluminium aus saurer, neutraler oder alkalischer Lösung fällt, erhält man Körper von wesentlich verschiedenen physikalischen Eigenschaften, die sich auch besonders in ihrer Structur unterscheiden. Auch im chemischen Verhalten sind Differenzen vorhanden, so ist z. B. das aus saurer Lösung gefällte feine Zinnpulver an der Luft sehr leicht oxydirbar, während das aus alkalischer Lösung gefällte Zinn sich kaum oxydirt. — Der Verfasser beschreibt die Eigenschaften der unter sehr verschiedenen Versuchsbedingungen ausgefällten Zinnpulver und giebt zum Schlufs eine Vorschrift zur Darstellung eines solchen oxydfreien Präparates. Eine Reihe von Zeichnungen geben ein Bild von den verschiedenen Structuren des Zinns. *Kpl.*

R. Kayser. Ueber zinnhaltige Conserven [2]). — Bereits früher war von verschiedenen Seiten darauf aufmerksam gemacht worden, dafs Conserven aus den zu ihrer Verpackung benutzten Weifsblechbüchsen Zinn aufnehmen. Der Verfasser untersuchte deswegen die Einwirkung einer Reihe von Flüssigkeiten, wie sie in Conserven vorkommen, auf verzinnte Blechbüchsen, indem er diese längere Zeit mit den betreffenden Flüssigkeiten stehen liefs. Die folgende Tabelle läfst die Ergebnisse klar erkennen.

---

[1]) Chemikerzeit. 18, 1904. — [2]) Forschungsber. über Lebensm. etc. 1, 63; Ref.: Chem. Centr. 65, I, 517.

100 ccm Flüssigkeit enthielten Milligramm gelöstes Zinn:

Gehalt der Flüssigkeit	Nach					
	30 Tagen	60 Tagen	90 Tagen	150 Tagen	270 Tagen	einem Jahre
Essigsäure, 0,5 proc. . . .	1,4	2,0	2,5	2,8	3,1	4,1
" 2,0 proc. . . .	3,2	3,4	4,0	4,2	4,7	5,1
Weinsäure, 0,2 proc. . . .	4,9	5,8	7,2	7,9	8,2	10,0
" 0,5 proc. . . .	12,0	18,7	21,0	22,4	36,8	42,9
Apfelsäure, 0,2 proc. . . .	5,1	5,4	6,4	6,8	7,2	7,9
" 0,5 proc. . . .	10,6	16,1	17,5	18,2	20,6	22,9
Chlornatrium, 0,2 proc. . .	—	—	Spur	Spur	1,4	2,3
" 0,5 proc. . .	—	Spur	1,2	2,2	3,3	5,4

Kpl.

F. W. Schmidt. Ueber ein weifses, in Ammoncarbonat lösliches Zinnsulfid [1]). — Zur Darstellung von völlig arsenfreiem Zinn wurde eine mit Salpetersäure oxydirte Auflösung von reinstem Handelszinn in Salzsäure mit Schwefelwasserstoff gefällt und das abgeschiedene Schwefelzinn nach dem Auswaschen, um es vollkommen arsenfrei zu erhalten, mit einer Lösung von Ammoniumcarbonat (1:10) ausgekocht. Beim Uebersättigen dieser Auskochungen mit Schwefelsäure fiel ein weifser, voluminöser Niederschlag, welcher in Ammoniak und Schwefelammonium löslich war, nach dem Auswaschen auch von Wasser allmählich gelöst wurde und sich als eine Schwefelverbindung des Zinns erwies. Von dem ursprünglichen Zinnsulfid werden durch Ammoniumcarbonatlösung etwa 10 Proc. gelöst, eine Beobachtung, welche sehr gegen die Brauchbarkeit der bei qualitativen Arbeiten benutzten Trennungsmethode des Zinns vom Arsen vermittelst Ammoniumcarbonat spricht und einen Hinweis giebt, weshalb bei analytischen Uebungen im Laboratorium häufig das Zinn übersehen wird, wenn die gedachte Trennungsmethode angewendet wird. Zur *Darstellung der weifsen Schwefelzinnverbindung* wurde das wie gewöhnlich erhaltene gelbe Zinnsulfid aus etwa 30 g Zinn durch Auflösen in Salzsäure von Arsen befreit, danach aus der verdünnten salzsauren Lösung mit Schwefelwasserstoff wieder gefällt, bis zum Eintreten neutraler Reaction mit Wasser gewaschen, sodann mit etwa 1 Liter Ammoniakflüssigkeit übergossen und die Mischung bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Nach einigen Tagen wird von einem nur sehr geringen Rückstand abfiltrirt, das Filtrat mit Wasser verdünnt und mit Schwefelsäure

[1]) Ber. 27, 2739—2743.

übersättigt. Der ausfallende, voluminöse, beinahe weifse Niederschlag löste sich, frisch gefällt, fast vollkommen in Ammoniumcarbonat auf. Nach dem Auswaschen war er noch zu zwei Dritteln, nach dem Trocknen noch zur Hälfte löslich. Beim Trocknen des Präparates wurde ein Geruch nach frisch gefälltem Schwefel wahrgenommen; trocken war die Substanz grünlichgelb, löste sich in Ammonium- und Natriumcarbonat theilweise unter Hinterlassung eines braunen Rückstandes und war vollkommen und leicht in Ammoniak löslich. Beim Trocknen an der Luft wird die Substanz schliefslich bernsteingelb und unlöslich in Ammoniumcarbonat, behält aber selbst nach jahrelanger Aufbewahrung ihre Leichtlöslichkeit in Ammoniak. Aus dieser Lösung wird durch Ansäuern wieder das ursprüngliche *weifse, in Ammoniumcarbonat lösliche Zinnsulfid* gefällt. Dieses verliert beim Trocknen Wasser, und der Wasserverlust bedingt die abnehmende Löslichkeit in Ammoniumcarbonat. Nach ein- bezw. drei- bezw. sechsmonatlicher Aufbewahrung besafsen die entsprechenden Präparate die Zusammensetzung $Sn_2S_3O . 11 H_2O$, $Sn_2S_3O . 10^1/_2 H_2O$, $Sn_2S_3O . 5 H_2O$. Eine Atomgewichtsbestimmung des Zinns aus diesen Präparaten ergab $\overset{IV}{Sn} = 118,5$. Auf welche Einheit sich diese Zahl bezieht, ist nicht angegeben. *Kp.*

S. L. Penfield. Ueber Argyrodit und ein neues Sulfostannat des Silbers aus Bolivia [1]). — Ein reichhaltiges Silbermineral aus Bolivia erwies sich als *Argyrodit*. Krystallsystem regulär; Bruch unregelmäfsig bis schwach muschelig, aufserordentlich spröde. Härte ca. 2,5; spec. Gew. = ca. 6,2662 bei 24° C. — Der Verfasser beschreibt das Verhalten des Minerals vor dem Löthrohre und sein Verfahren zur quantitativen Analyse. Die letztere führte für den Argyrodit zu der Formel Ag_8GeS_6, während Winkler [2]) die Zusammensetzung früher zu Ag_6GeS_5 angegeben hatte. Wie die folgende Analysentabelle zeigt, bei der alle nothwendigen Correctionen für Verunreinigungen etc. angebracht sind, stimmt auch die Winkler'sche Analyse gut zu der Penfield'schen Formel, welche demnach vorzuziehen wäre.

Analysen verschiedener Argyrodite.

	Bolivia Penfield	Freiberg Winkler	Freiberg Penfield	Berechnet für Ag_8GeS_6
S	17,10	16,56	16,83	17,06
Ge . . .	6,57	7,05	6,69	6,42
Ag . . .	76,33	76,39	76,48	76,52
	100,00	100,00	100,00	100,00

[1]) Zeitschr. Kryst. 23, 240—248. — [2]) JB. f. 1886, S. 374—381.

Ein anderes Mineral aus Bolivia, welches zuerst für Argyrodit gehalten wurde, erwies sich als Silbersalz eines Sulfostannates, in dem das Zinn zum Theil durch Germanium vertreten war. Für dieses Mineral wird der Name *„Canfieldit“* vorgeschlagen. Die Zusammensetzung ergiebt sich aus der folgenden Tabelle:

	Gefunden	Verhältnifs			Berechnet für $Ag_8(Sn, Ge)S_6$ mit Sn : Ge = 12 : 5
S	16,22	0,507		5,92	16,56
Sn	6,94	0,0589	0,0842	0,98	7,18
Ge	1,82	0,0253			1,83
Ag	74,10	0,686		8,00	74,43
Zn + Fe . .	0,21	—		—	—
	99,29				100,00

In seinen physikalischen Eigenschaften ist Canfieldit dem Argyrodit sehr ähnlich, besonders in der Farbe und im Bruch. Härte 2,5 bis 3, spec. Gew. = 6,276. Auch im Verhalten vor dem Löthrohr ähnelt es letzterem. *Kpl.*

Metalle.

Natrium.

H. J. Castner. Bleichpulver[1]). — Das Bleichpulver (genannt „Bleichnatron“ oder „Bleichsoda“) besteht aus Natriumsuperoxyd und einem oder mehreren neutralen Salzen der Erdalkalimetalle, z. B. Magnesiumsulfat oder -chlorid oder einem Gemisch von Magnesium- und Calciumchlorid. Diese Mischung braucht man nur in Wasser zu lösen, um eine Lösung von Wasserstoffsuperoxyd für den sofortigen Gebrauch herzustellen, wobei als Nebenproducte hauptsächlich Natriumsulfat oder Chlornatrium und Magnesiahydrat entstehen, sowie auch eine geringe Menge Erdalkalisuperoxydhydrat. Letzteres ist beim Erhitzen des Bleichbades viel beständiger als Wasserstoffsuperoxyd, was für die Bleichung von Stoffen, welche nur schwierig zu bleichen sind von Bedeutung ist. Beim Auflösen des Bleichpulvers in Wasser sollen je nach den angewandten Erdalkalisalzen folgende Umsetzungen stattfinden:

[1]) D. R.-P. Nr. 74113.

a) $4\,MgSO_4 + 4\,Na_2O_2 + 7\,H_2O = 4\,Na_2SO_4 + [MgO(OH)_2 3\,Mg(OH)_2] + 3\,H_2O$

b) $4\,MgCl_2 + CaCl_2 + 5\,Na_2O_2 + 15\,H_2O = [MgO(OH)_2 3\,Mg(OH)_2]$
$+ CaO_2 8\,H_2O + 10\,NaCl + 3\,H_2O.$

Das trockene Bleichpulver enthält wenigstens 7,5 Proc. nutzbaren Sauerstoff und verliert von demselben beim Lagern nichts. *Op.*

A. Rossel und L. Frank. Zersetzung von Natriumbioxyd durch Aluminium[1]). — Natriumbioxyd ist ein ausgezeichnetes Oxydationsmittel, dessen Handhabung jedoch, wie auch V. Meyer schon mitgetheilt hat, Vorsicht erfordert. Eine Mischung von Aluminiumpulver und Natriumbioxyd, welche einige Zeit an der Luft gestanden hat, entzündet sich in Folge der von dem Oxyd angezogenen Feuchtigkeit von selbst und verbrennt unter bedeutender Temperaturentwickelung. Dieselbe Erscheinung wird durch einige Wassertropfen sofort hervorgerufen. Die gefährliche Mischung darf daher nur mit der gröſsten Vorsicht verwendet werden. *Kp.*

Julius Tafel. Ueber das Verhalten des Natriumsuperoxyds gegen Säuren[2]). — Wird pulverförmiges *Natriumsuperoxyd* mit einem eiskalten Gemisch von Alkohol und überschüssiger concentrirter Salzsäure geschüttelt, so geht es ohne eine bemerkbare Gasentwickelung in ein weiſses Krystallpulver über, welches, mit Alkohol und Aether gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet, beim Erwärmen schon unter 100° lebhaft Sauerstoff entwickelt. An der Luft zieht es Kohlensäure an und giebt langsam Sauerstoff ab. Beim Erwärmen verliert die Substanz unter vorübergehender Gelbfärbung Sauerstoff und geringe Mengen Wasser und sintert zu einer weiſsen, erst bei hoher Temperatur schmelzenden Masse zusammen. Verfasser nimmt an, daſs in dem Reactionsproduct von alkoholischer Salzsäure auf Natriumsuperoxyd ein Gemenge oder eine Verbindung von Chlornatrium mit einem Körper der Zusammensetzung NaO_2H vorliegt. Letzterer wird als ein Hydrat der Formel $NaO(OH)$ aufgefaſst. Die Analysen scheinen darauf hinzudeuten, daſs auf 1 Mol. des Hydrats 2 Mol. Chlornatrium kommen. Für die Entstehung des Hydrats $NaO(OH)$ sprechen folgende Reactionen. In eiskaltem Wasser löst sich die ursprüngliche Substanz ohne Gasentwickelung zu einer stark alkalisch reagirenden Lösung, welche sich wie eine Wasserstoffsuperoxydlösung bei Gegenwart von Aetznatron und Chlornatrium verhält. Die mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung reducirt Kaliumpermanganat in der Kälte unter Entbindung von

---

[1]) Ber. 27, 55. — [2]) Daselbst, S. 816—824.

Sauerstoff; mit Salzsäure angesäuert, scheidet die Lösung aus einer Jodkaliumlösung allmählich Jod aus; beim Kochen der Lösung entweicht Chlor. Die ursprüngliche oder auch die mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung entwickelt beim Erwärmen nur langsam Sauerstoff und hat selbst nach kurzem Aufkochen die Fähigkeit, Permanganat zu reduciren, nicht völlig verloren. Beim Auflösen in Wasser wird daher nach dem Verfasser das Hydrat $NaO(OH)$ nach der Gleichung $NaO(OH) + H_2O = NaOH + H_2O_2$ in Natriumhydroxyd und in Wasserstoffsuperoxyd umgewandelt. Ueberschüssige alkoholische Schwefelsäure und Salpetersäure wirken wie alkoholische Salzsäure auf Natriumsuperoxyd ein. Die entstehenden Producte entwickeln unter 100° Sauerstoff, liefern beim Lösen in Wasser Aetznatron und Wasserstoffsuperoxyd und enthalten somit das Hydrat $NaO(OH)$. Diesem scheint demnach die Fähigkeit abzugehen, mit den genannten Säuren Salze zu bilden. Dagegen soll mit Essigsäure ein Acetat entstehen. Natriumsuperoxyd löst sich beim Schütteln in einer eiskalten alkoholischen Lösung von Eisessig auf; aus der filtrirten Lösung scheidet sich ein farbloses Salz in Krystallblättern ab. Dasselbe entwickelt bei gelindem Erwärmen Sauerstoff; bei stärkerem Erhitzen entweicht daneben auch Wasser, und der Rückstand besteht schliefslich aus Natriumacetat. Die wässerige Lösung der Substanz verhält sich in vieler Beziehung wie eine Wasserstoffsuperoxydlösung; sie reagirt jedoch im Gegensatz zu derjenigen des mittelst Salzsäure hergestellten Productes neutral. Verfasser ist daher geneigt, Bildung und Zusammensetzung des mittelst Essigsäure entstehenden Präparats durch die Gleichung $Na_2O_2 + 2C_2H_4O_2 = C_2H_3O_2Na + NaO(OCH_3CO) + H_2O$ auszudrücken. Auch aus dem Acetat entstanden bei der Einwirkung von alkoholischer Salzsäure oder Schwefelsäure *nicht* das entsprechende Chlorid oder Sulfat. Dem Hydrat und seinem Acetat werden die Formeln $O{=}Na{-}OH$ und $O{=}Na{-}O(CH_3.CO)$ zugeschrieben. Schon beim Uebergiefsen mit Alkohol allein erleidet Natriumsuperoxyd eine Veränderung; ein Theil geht in Lösung, der Rückstand, eine weifse, schlammige Masse, giebt nach dem Waschen und Trocknen beim Erwärmen stürmisch Sauerstoff ab. Mit alkoholischer Salzsäure liefert er ein Salz, welches auf 1 Mol. des Hydrats $NaO(OH)$ 1 Mol. Chlornatrium zu enthalten scheint. *Kp.*

Julius Tafel. Ueber das Verhalten des Natriumsuperoxyds gegen Alkohol[1]). — Beim Uebergiefsen von *Natriumsuperoxyd*

[1]) Ber. 27, 2297—2306.

mit gut gekühltem Alkohol geht etwa die Hälfte der Substanz in Lösung. Diese reagirt stark alkalisch und enthält nur Spuren wirksamen Sauerstoffs. Der in Alkohol unlösliche Theil bildet ein weifses, sandiges Pulver, welches bei ganz gelindem Erwärmen schon reichliche Mengen Sauerstoff abgiebt. Bei schnellem Erhitzen wird der Sauerstoff explosionsartig und unter Feuererscheinung frei. Wird die Substanz an einer Stelle durch Berühren mit einem warmen Glasstabe schwach erwärmt, so beginnt sofort Sauerstoff zu entweichen, welcher das Pulver emporwirbelt und in Bewegung bringt. Die Masse erwärmt sich stark und häufig sind kleine Feuererscheinungen zu beobachten. Die Erscheinung pflanzt sich in kurzer Zeit durch die ganze Masse fort, indem diese sich vorübergehend orangegelb färbt und Ströme von Sauerstoff entwickelt. Bei stärkerem Erhitzen schmilzt die Substanz unter Abgabe von geringen Mengen Wasser neben Sauerstoff; der Rückstand besteht wesentlich aus Aetznatron. Der neue Körper verliert schon in der Kälte langsam Sauerstoff, an der Luft zieht er Wasser und Kohlensäure an. Seine Darstellung mufs also schnell und unter entsprechenden Vorsichtsmafsregeln geschehen. Die Analysen müssen an möglichst frisch dargestellten, mit Alkohol und viel Aether gewaschenen und im Vacuum über Schwefelsäure und Natronkalk getrockneten Proben ausgeführt werden, da ältere Präparate schon mehr oder weniger zersetzt sind. Verfasser glaubt in vorliegendem Körper das Hydrat $NaO(OH)$ isolirt zu haben, dessen Existenz er in den Einwirkungsproducten alkoholischer Mineralsäuren auf Natriumsuperoxyd bereits früher (vgl. das vorst. Ref.) angenommen hatte. Die verdoppelte Formel $Na_2H_2O_4$ oder $Na_2O_2 . H_2O_2$ will Verfasser zunächst nicht weiter in Betracht ziehen, da sie ihm mit der Entstehung der Substanz nicht in Einklang zu stehen scheint und die einfache zur Erklärung der Thatsachen ausreicht. Das Hydrat wird als *Natrylhydroxyd* bezeichnet und es zunächst unentschieden gelassen, ob seine Zusammensetzung durch die Formel $NaO.OH$ oder $O:Na.OH$ auszudrücken ist. Nach der letzteren Auffassung mufs auch das Natriumsuperoxyd als ein gemischtes Oxyd von drei- und einwerthigem Natrium von der Form $O:Na.O.Na$ betrachtet werden. Das Natrylhydroxyd löst sich in eiskaltem Wasser ohne Gasentwickelung, aber schon bei wenig höherer Temperatur entweicht Sauerstoff. Wird bei der Darstellung des Körpers verdünnter Alkohol angewandt, so ist das Reactionsproduct reicher an Wasser und ärmer an wirksamem Sauerstoff. Dementsprechend tritt beim Versetzen der wässerigen Lösung

des Natrylhydroxyds mit Alkohol eine stärkere Gasentwickelung ein, und bei richtig gewählter Concentration scheiden sich farblose Krystalle ab, die mit dem von Vernon Harcourt dargestellten Hydrat $Na_2O_2 . 8H_2O$ identisch zu sein scheinen. Alkoholische Salzsäure wandelt das Natrylhydroxyd allmählich unter schwacher Gasentwickelung in Chlornatrium und Wasserstoffsuperoxyd um. Bei — 5° wurde ein Zwischenproduct gefafst, welches ziemlich genau auf 1 Mol. Chlornatrium 1 Mol. Natrylhydroxyd enthielt. Alkoholische Essigsäure führt, gleichfalls unter Gasentwickelung, in das in der früheren Abhandlung beschriebene Acetat über. Mit Benzoylchlorid in ätherischer Lösung entsteht bei 0° sehr langsam, bei gewöhnlicher Temperatur etwas rascher unter steter Sauerstoffentwickelung neben Chlornatrium Benzoylsuperoxyd vom Schmelzp. 105°. Das Natrylhydroxyd zeigt in seinen Eigenschaften grofse Aehnlichkeit mit einem von Em. Schoene[1]) aus Natronlauge und überschüssigem Wasserstoffsuperoxyd durch Abdunsten erhaltenen Körper $Na_2H_4O_6$ oder $Na_2O_2 . 2H_2O_2$. Ueber die analytischen Einzelheiten ist das Original nachzusehen.

Kp.

M. Hoehnel. Ueber das Verhalten des Natriumsuperoxyds gegen Jod und Bleioxyd[2]). — Jod (4 Thle.) wird durch Natriumsuperoxyd (10 Thle.) leicht in das in Wasser schwer lösliche saure *Natriumperjodat*, $Na_2H_3JO_6$, übergeführt. Die durch Glühen an einer Stelle des Gemisches eingeleitete Reaction setzt sich von selbst ohne Entwickelung von Joddämpfen fort. Von gleichzeitig entstandenem Jodid und Jodat wird durch Auswaschen mit Wasser getrennt. Verdünnte Schwefelsäure löst das Salz ohne Jodabscheidung, dieselbe tritt auf Zusatz eines Reductionsmittels sofort ein. Die Identität des Salzes wurde ferner erwiesen durch Ueberführung in die entsprechenden Blei-, Baryum- und Silberverbindungen. Durch Zersetzen des normalen Silberperjodats mit Brom wurde die freie Ueberjodsäure $HJO_4 + 2H_2O$ in schönen Krystallen vom Schmelzp. 132° erhalten. Auch Jodnatrium liefert beim Erhitzen mit Natriumsuperoxyd Natriumperjodat. Bei Einwirkung von Natriumsuperoxyd auf mit Wasser zu einem Brei angerührtes Bleioxyd entsteht *Natriummetaplumbat*, $Na_2PbO_3 + 4H_2O$, als weifse, krystallinische Masse, welche durch Decantiren mit 50 proc., schliefslich 95 proc. Alkohol ausgewaschen wird. Beim Uebergiefsen mit Wasser färbt die Verbindung sich zunächst safrangelb unter Bildung von saurem Natriummetaplumbat,

---

[1]) Ann. Chem. **193**, 259, 264. — [2]) Arch. Pharm. **232**, 222—225.

$NaHPbO_3 + 3H_2O$, geht dann in eine roth gefärbte Natriumverbindung über, um schliefslich Bleisuperoxyd abzuscheiden. Dieses entsteht beim Kochen mit Wasser, sowie durch Zersetzung mit Säuren sofort. — Zur Aufschliefsung von Pyriten mischt Verfasser das Erz mit der sechsfachen Menge Natriumsuperoxyd und der gleichen Menge trockener Soda und erhitzt eine Viertelstunde. Ein Uebelstand der Methode ist die gleichzeitige starke Abnutzung der verwendeten Tiegel. *Kp.*

A. Dupré. Notiz über eine interessante, durch Natriumsuperoxyd verursachte Explosion [1]). — Auf einer englischen Eisenbahn fand während des Verladens einer Kiste, welche *Natriumsuperoxyd* in Zinnbüchsen enthielt, eine heftige Explosion statt. Dieselbe ist wahrscheinlich dadurch verursacht worden, dafs dieselbe Kiste neben dem Natriumsuperoxyd noch irgend eine Schwefelverbindung, vielleicht in Form einer concentrirten Lösung, enthielt. Beim Kippen der Kiste kam diese Lösung auf irgend eine Weise mit dem nur in dünnen Büchsen verpackten Natriumsuperoxyd in Berührung, und die Explosion wurde hervorgerufen. Wenigstens enthielt der rings umher verstreute weifse Staub viel Natriumsulfit und -sulfat. Verfasser hat eine Anzahl von Versuchen angestellt, aus welchen hervorgeht, dafs Natriumsuperoxyd an sich weder durch Stofs oder Schlag, noch durch Erhitzen selbst mit dem Löthrohre zur Explosion zu bringen ist. Diese Ergebnisse entsprechen völlig der Erwartung, da die Bildung von Natriumsuperoxyd keine endotherme Reaction ist, und diese Substanz somit zu freiwilliger Zersetzung nicht geneigt sein kann. Mit Wasser giebt das Superoxyd zwar eine heftige Reaction, dieselbe breitet sich indessen nicht auf die ganze Masse aus, sondern bleibt auf den befeuchteten Antheil beschränkt. Ganz anders aber gestalten sich die Dinge, wenn Natriumsuperoxyd mit irgend einer brennbaren Substanz, wie Sägespäne, Heu, Baumwolle, Wolle, Schwefel und sogar Natriumbisulfit gemischt oder nur in Berührung ist. Beim Befeuchten mit Wasser fängt die Masse mit Leichtigkeit Feuer, und es erfolgt eine mehr oder weniger heftige Explosion. Die Wirkung wird noch dadurch gesteigert, dafs das Superoxyd schmilzt und alles Brennbare entzündet, wohin es fliefst. Unter solchen Umständen ist die Substanz doppelt gefährlich, da ihre Reactionsfähigkeit sowohl durch Wasser, als auch durch Feuer ausgelöst werden kann. Es ist daher zu verlangen, dafs das Natriumsuperoxd in starke Be-

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 13, 198—200.

hälter aus Metall, welche während des Transportes unter gewöhnlichen Umständen nicht Schaden nehmen können, verpackt, und dafs es sorgfältig von jeder Art brennbarer Substanz ferngehalten werde. *Kp.*

Sigmund Waldbott. Ueber die Flüchtigkeit von Fluornatrium[1]). — Die Methode von A. Reischle der indirecten Borsäurebestimmung, welche darauf beruht, durch Erhitzen der Borate mit Fluorammonium die Borsäure als Ammoniumborfluorid zu verflüchtigen, giebt gute Resultate. Jedoch ist darauf zu achten, dafs das verwendete Fluorammonium beim Verdampfen keinen Rückstand hinterläfst; anderen Falles ist die Menge desselben zu bestimmen und eine entsprechende Correction anzubringen. Eine weitere Fehlerquelle des Verfahrens ist darin zu suchen, dafs das Fluornatrium schon bei verhältnifsmäfsig niedriger Temperatur merklich flüchtig ist. Nach den Versuchen des Verfassers beträgt beim Erhitzen von 0,549 g des Salzes mittelst eines Bunsenbrenners der Verlust nach sechs Minuten bereits 0,4 Proc.; bei einem geringeren Gewicht des erhitzten Salzes ist der Verlust entsprechend gröfser. Wird die Flamme dagegen so reducirt, dafs gerade der Boden des Platintiegels rothglühend wird, so ist der Verlust auch bei 15 Minuten langem Erhitzen nicht merklich. Wenn man daher bei Ausführung der Methode von Reischle genügend grofse Mengen an Substanz der Analyse unterwirft, so dafs man wenigstens 0,6 g Fluornatrium erhält, und auf nicht zu hohe Temperatur erhitzt, so fallen die Resultate sehr genau aus. *Kp.*

C. Kellner. Darstellung von Bleichflüssigkeit durch Elektrolyse von Alkalichloriden[2]). — An zwei gegenüberliegenden Seitenwandungen eines geschlossenen Troges sind mit Nuten versehene Leisten angeordnet, in welche die vortheilhaft aus Kohle oder einseitig platinirten Metallplatten bestehenden Elektrodenplatten derartig eingesetzt sind, dafs ihre freien Enden in den zwischen zwei gegenüberstehenden Leisten liegenden Raum hineinreichen. Die Elektrodenplatten, von denen nur die erste und letzte mit der Stromquelle verbunden sind, werden deshalb in Leisten und nicht direct in die Trogwandung eingesetzt, um zu verhindern, dafs ein Theil des elektrischen Stromes an dem freistehenden Ende der Elektrode vorbei durch den Elektrolyten direct zur zweitnächsten Elektrode geht und dadurch ein Stromverlust entsteht. Die zu zersetzende Alkalichloridlösung wird durch eine

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 16, 418—420. — [2]) D. R.-P. Nr. 76115.

geeignete Fördervorrichtung im Zickzackweg durch den Apparat hindurch geführt. *Op.*

J. W. Retgers. Ueber die Dimorphie des Natriumchlorats[1]). — Von Wyrouboff war behauptet worden, dafs die Dimorphie des *Natriumchlorats* nicht existire, dafs das Salz vielmehr, wenn es rein sei, nur in der gewöhnlichen, stabilen, regulären Form krystallisire, und dafs das Auftreten einer labilen, doppeltbrechenden Modification auf einen geringen Gehalt (etwa 1 Proc.) des Natriumchlorats an Kaliumchlorat zurückzuführen sei. Verfasser hat daraufhin Natriumchlorat, von dessen Reinheit er sich besonders überzeugt hatte, unter dem Mikroskop untersucht und gefunden, dafs auch das völlig reine Präparat die Erscheinungen der Dimorphie zeigt. Jedoch wird die labile, doppeltbrechende Modification, welche aus einer übersättigten Lösung zuerst entsteht, äufserst rasch in die stabile, isotrope Form umgewandelt. Die Bildung der labilen Form ist bedeutend unsicherer, wie beim Kalisalpeter; im Uebrigen aber ist sie der Entstehung der rhomboëdrischen Modification dieses Salzes ganz analog. Dafs „Lösungsgenossen", wie Kaliumchlorat, Salpeter u. s. f., die Uebersättigung der Natriumchloratlösung und damit die Bildung der labilen Modification dieses Salzes begünstigen können, erscheint dem Verfasser nicht unmöglich. Darin würde die Beobachtung von Wyrouboff ihre Erklärung finden. Schliefslich spricht Verfasser Zweifel nicht nur bezüglich der Isomorphie, sondern auch bezüglich der Isodimorphie von Kalium- und Natriumchlorat aus. Eine echte Isomorphie sei zwischen einfachen Kalium- und Natriumsalzen trotz äufserer Formenähnlichkeit noch niemals nachgewiesen. Weder die Chlorate, noch die Nitrate und Chloride von Kalium und Natrium zeigen eine Neigung sich zu mischen, wenn man sie aus einer gemeinschaftlichen, wässerigen Lösung krystallisiren läfst. Verfasser will die Formübereinstimmung z. B. zwischen dem labilen Kalisalpeter und dem stabilen Natronsalpeter weniger auf die Erscheinungen der Morphotropie zurückgeführt wissen, als dieselbe vielmehr durch den Begriff einer „allgemein bevorzugten Krystallform" erklären. Solche Formen sind z. B. das Rhomboëder mit einem Endkantenwinkel von ungefähr 74° oder das Rhomboëder von ungefähr 90° Polkantenwinkel. *Kp.*

Chemische Fabrik Rhenania. Vorbereitung des Salzes für den Hargeavesprocefs[2]). — Um die Salzkuchen bei der Sulfatfabrikation nach Hargreaves porös und für die Zersetzung durch

---

[1]) Zeitschr. Kryst. 23, 266—268. — [2]) D. R.-P. Nr. 73611.

die Gase tauglicher zu machen, werden denselben fein vertheilte brennbare Stoffe, wie Stein-, Braun-, Holzkohle, Torf, Stroh oder Sägespäne, beigemengt. *Op.*

R. E. Chatfield. Methode zur Verwerthung von saurem Natriumsulfat [1]). — Die der Fabrikation von Salpetersäure entfallenden Rückstände von saurem Natriumsulfat löst man in Wasser und benutzt die Lösung zur Neutralisation von Ammoniak aus Gaswasser oder anderen Quellen. Die Lösung der Sulfate von Natrium und Ammonium wird entweder auf 76° Tw. eingedampft, und das wasserfreie Natriumsulfat wird ausgezogen oder die Lösung wird nur auf 55 bis 60° Tw. eingedampft und zur Ausscheidung von Glaubersalz abgekühlt. Im ersteren Falle erhält man ein Salzgemisch von 65°, im letzteren ein Gemisch mit 77 Proc. Ammonsulfat. Man löst dieses Salzgemisch bis zur Sättigung in Wasser und dampft die Lösung ein, wobei ein ziemlich reines Ammonsulfat krystallisirt. *Op.*

R. Loewenherz. Herstellung von festem überschwefelsaurem Natron [2]). — Gemäfs vorliegender Erfindung bildet sich überschwefelsaures Natron trotz seiner grofsen Löslichkeit, wenn man in eine concentrirte Natronlauge festes Ammonpersulfat einträgt, welches sich in der Natronlauge auflöst und unter Entwickelung von Ammoniak in Natriumpersulfat umsetzt. Aus der so entstehenden concentrirten Lösung kann das Persulfat mit Leichtigkeit durch Behandeln im Vacuum oder durch theilweises Verdunsten des Wassers bei nicht zu hoher Temperatur oder durch Zusatz von Alkohol auskrystallisiren. An Stelle der concentrirten Natronlauge kann auch eine concentrirte Lösung von Natriumcarbonat verwendet werden. Das Persulfat kann auch erhalten werden, wenn man krystallisirte Soda in fester Form mit festem Ammonpersulfat zusammenreibt, wobei sofort ein Brei entsteht und die genannte Umsetzung eintritt. Das Natriumpersulfat ist im Gegensatz zu dem Kaliumsalz in Wasser so leicht löslich wie das Ammonsalz, im trockenen Zustande sehr beständig und zersetzt sich beim Glühen unter Zurücklassen von Natriumsulfat. Es oxydirt sehr stark und kann mit Vortheil für die Bleicherei, für Titrirzwecke und speciell medicinische Zwecke verwendet werden. *Op.*

L. Zehnder. Ueber Natriumstickstoff [3]). — Gelegentlich seiner Versuche mit Strahlen elektrischer Kraft [4]) beobachtete Verfasser bei der Herstellung von Entladungsröhren, welche zur

---

[1]) Engl. Pat. Nr. 19530; Chem. Soc. Ind. J. **13**, 735. — [2]) D. R.-P. Nr. 77340. — [3]) Ann. Phys. [N. F.] 52, 56—66. — [4]) Daselbst, S. 34—55.

objectiven Darstellung der Hertz'schen Spiegelversuche bestimmt waren, an dem elektrolytisch in die Röhre eingeführten Natrium auffallende Veränderungen. Es bildeten sich nicht in allen Röhren silberglänzende Natriumspiegel, vielmehr zeigten sich in einzelnen derselben rothe, dunkelrothbraune und dunkelblaue Beschläge. Der rothe und wahrscheinlich auch der blaue Beschlag scheinen Natriumoxydulverbindungen zu enthalten, welche sich in Wasser zu Natriumhydroxyd auflösen. Auch der dunkelrothbraune Beschlag wird durch Wasser, wenn auch langsamer, gelöst, jedoch unter Gasentwickelung; das entweichende Gas ist Stickstoff. Derselbe Beschlag wird auch durch Erhitzen zersetzt, wobei Stickstoff frei wird und metallisches Natrium überdestillirt. Bei den Versuchen, durch welche Verfasser die Bedingungen zu ermitteln suchte, unter welchen Stickstoff von Natrium absorbirt wird, zeigte es sich zunächst, dafs eine solche Absorption beim blofsen Erwärmen des Natriums in einer Stickstoffatmosphäre nicht eintritt. Dagegen ging aus denselben unzweifelhaft hervor, dafs bei der Glimmentladung in Stickstoff solcher vom Natrium aufgenommen werden kann, vermuthlich unter Bildung einer chemischen Verbindung (NNa_3?), sobald metallisches Natrium auf die Kathode gelangt. Diese Verbindung selbst schlägt sich aber nicht auf der Kathode, sondern vielmehr in der Nähe der Anode auf die Glaswandungen nieder und bildet dort einen mehr oder weniger dunklen rothbraunen Beschlag. Ob Spuren von Verunreinigungen des Gasinhaltes der Versuchsröhren auf die Stickstoffaufnahme durch das Natrium einen wesentlichen Einflufs haben, konnte nicht endgültig entschieden werden. Im Uebrigen scheinen es wesentlich die Vorgänge an den Kathoden zu sein, welche die in evacuirten Räumen unter dem Einflufs des elektrischen Stromes beobachteten chemischen Wirkungen hervorrufen. *Kp.*

W. Cossar Mackenzie. Natriumnitrat in Aegypten[1]). — Die Eingeborenen in Oberägypten verwenden einen natürlichen Dünger, welchen sie von den Hügeln an beiden Seiten des Flusses gewinnen. Derselbe besteht aus einem Thon, welcher 2,5 bis 18,5 Proc. Natriumnitrat enthält und sich namentlich in der Gegend um Luxor am Fufse von Kalksteinfelsen in umfangreichen Ablagerungen findet. Verfasser hat das Vorkommen aus eigener Anschauung kennen gelernt und beschreibt dasselbe eingehend. Die Lager sind durch beträchtliche Entfernungen von einander getrennt und liegen in der Wüste. Die Schwierigkeiten

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 13, 611—613.

und die Kosten des Transportes lassen es trotz der Mächtigkeit der Lager als aussichtslos erscheinen, dafs der ägyptische Salpeter auf dem europäischen Markte concurrenzfähig ist. Der jährliche Verbrauch im Ursprungslande wurde von anderer Seite auf 500000 Tonnen, vom Verfasser etwa auf die Hälfte geschätzt. Aufser Salpeter enthält der Thon etwa 3 Proc. Wasser, bis zu 1,72 Proc. Phosphorsäure, ferner Gyps, Calcium- und Magnesiumcarbonat, schliefslich Kochsalz und andere in Wasser lösliche Substanzen. An den rissigen und geborstenen Stellen war der Felsen mit Salzausblühungen bedeckt, welche aus 65 Proc. Salpeter und 35 Proc. Kochsalz bestanden, während frische Bruchstellen derartige Krystalle nicht erkennen liefsen. Verfasser hält es nicht für wahrscheinlich, dafs der Salpeter aus den Abfällen von alten Niederlassungen stammt und von dem Thon absorbirt wurde; vielmehr ist er der Meinung, dafs Klüfte und Hohlräume in den Kalksteinklippen dazu dienten, Thon und organische Substanz, welche vom Flusse bei Hochwasser angeschwemmt wurden, aufzunehmen. Nachdem das Wasser dann wieder zurückgetreten war, vollzog sich die Umwandlung der organischen Substanz unter Bildung von Salpeter, wesentlich unter dem Einflufs des warmen Klimas und der Gegenwart von Calciumcarbonat, so dafs der Salpeter dort entstand, wo er jetzt gefunden wird. *Kp.*

Angelo Angeli. Ueber ein neues explosives Gemisch[1]. — Eine Mischung von Salpeter, Potasche und Schwefel schmilzt zunächst beim Erwärmen, um sich sodann mit lebhafter Verpuffung zu zersetzen; man nimmt an, dafs ein in erster Linie gebildetes Schwefelkalium dabei durch das Nitrat oxydirt wird, während Stickstoff und Kohlensäure entweichen. Aehnlich wirken Kaliumnitrat und Natriumhypophosphit auf einander. Verfasser hat beobachtet, dafs die Nitrate auch durch Nitrite ersetzt werden können, ja dafs letztere in einigen Fällen eine stärkere Wirkung zeigen. Beispielsweise giebt Natriumsulfocyanat mit Kaliumnitrit Explosion, mit Nitrat dagegen nur eine rasche Verbrennung. Da sich nachweisen läfst, dafs bei der Schmelzung, welche den Explosionen voraufgeht, stets Nitrit aus dem Nitrat gebildet wird, während eine solche Reduction bei Gegenwart schwächer reducirender Körper, wie es das Natriumsulfocyanat ist, nicht eintritt, so nimmt Verfasser an, dafs die Gegenwart von Nitrit Bedingung der explosiven Zersetzung der beschriebenen Gemische ist. Da

[1]) Gazz. chim. ital. **24**, II, 52—58.; Accad. dei Lincei Rend. [5] **3**, I, 510—514.

aber die Wärmeentwickelung der Nitritmischungen kleiner als die der Nitratmischungen ist (521 cal. gegen 582 cal.), so ist die gröſsere Wirkung bei ersteren auf den rascheren Verlauf der Zersetzung zu schieben. In dieser Hinsicht ist bemerkenswerth, daſs sich die Explosion der Nitritgemische auch durch die von Knallquecksilber erzeugte Explosionswelle erzielen läſst und daſs sie in diesem Falle viermal stärker wird, als die durch Erwärmen hervorgerufene. Verfasser ist nicht überzeugt, daſs die durch Knallpräparate erzeugte Zersetzung chemisch identisch ist mit der Verpuffung auf heiſsen Metallscheiben und verspricht sich weitere Aufschlüsse von vergleichenden Studien mit Explosionswellen an Nitrat- und Nitritmischungen. *Kw.*

Theodor Salzer. Ueber Natriumpyrophosphate[1]). — Zur Darstellung von *Trinatriumpyrophosphat*, $Na_3HP_2O_7$, werden 10 g krystallisirtes saures und 13,5 g neutrales Natriumpyrophosphat in 50 ccm Wasser gelöst und die Lösung auf dem Wasserbade eingedampft. Von dem sich in Krystallkrusten abscheidenden Salze wird die Mutterlauge noch warm abgegossen. Das so erhaltene Trinatriumpyrophosphat, $Na_3HP_2O_7 + H_2O$, ist klein krystallinisch, in Wasser leicht löslich, von neutraler Reaction gegen Lackmus, verliert beim Erhitzen auf 170 bis 190° sein Krystallwasser und bei weiterem Erhitzen auf etwa 300° nochmals 3,4 Proc. seines Gewichtes. Durch Silbernitrat wird aus der Lösung des ursprünglichen Salzes neutrales *Silberpyrophosphat*, $Ag_4P_2O_7$, gefällt. Das von dem Krystallwasser befreite Trinatriumpyrophosphat nimmt dieses beim Liegen an der Luft wieder auf. Wird bei der Darstellung dieses Salzes ein kleiner Ueberschuſs des sauren Pyrophosphats angewandt und die Lösung bei gelinder Wärme verdunstet, so entsteht ein wasserreicheres Salz, $Na_3HP_2O_7 + 7H_2O$ (?), leicht verwitternde Prismen von neutraler Reaction. Dieselben konnten nicht in hinreichender Menge rein erhalten werden; es ist daher möglich, daſs der Wassergehalt ein noch höherer ist. Nach den Versuchen des Verfassers ist es wahrscheinlich, daſs auch ein Mononatriumpyrophosphat, $NaH_3P_2O_7$, besteht; dasselbe konnte jedoch bisher noch nicht isolirt werden. In dem Erhitzungsproducte des Trinatriumpyrophosphats hoffte Verfasser das tetraphosphorsaure Natrium von Fleitmann und Henneberg[2]) wiederzufinden, das nach der Gleichung $2Na_3HP_2O_7 = H_2O + Na_6P_4O_{13}$ enstanden sein konnte. Die Versuche ergaben

[1]) Arch. Pharm. 232, 365—375. — [2]) Ann. Chem. 65, 304; Gmelin-Kraut's Handb., 6. Aufl., 1 [2], 121.

indefs, dafs sich je nach der Art des Erhitzens verschiedene Producte, unter diesen Natriummetaphosphat, bilden. Das Gleiche ist der Fall, wenn das Trinatriumphosphat geschmolzen wird; es entsteht ein complicirtes Salzgemenge, aus welchem einzelne Bestandtheile noch nicht gewonnen werden konnten. Diese Versuche sprechen gegen die Existenz des tetraphosphorsauren Natriums von Fleitmann und Henneberg. Auch die Angaben jener Forscher über das von ihnen dargestellte Salz, welche Verfasser eingehend bespricht, machen es wahrscheinlich, dafs sie keine einheitliche Verbindung unter Händen hatten. Dagegen scheint die von Uelsmann[1]) nach der Gleichung $Na_4P_2O_7 + 2\,NaPO_3 = Na_6P_4O_{13}$ gewonnene Verbindung ein einheitliches Salz darzustellen. *Kp.*

Georg Lunge. Handbuch der Sodaindustrie und ihrer Nebenzweige. Zweite vollkommen umgearbeitete Auflage. Zweiter Band: Sulfat, Salzsäure, Leblancverfahren. (Zugleich achte Lieferung der neuen Folge des Handbuches der chemischen Technologie, von P. A. Bolley und K. Birnbaum, jetzt herausgegeben von C. Engler.) Mit 300 eingedruckten Holzstichen. XII u. 804 S. Braunschweig, Friedr. Vieweg u. Sohn, 1894. Preis 30 M. — Die schnelle Entwickelung und hohe Blüthe der deutschen chemischen Industrie wird mit Recht darauf zurückgeführt, dafs sich die technischen Chemiker in ihren Untersuchungen nicht auf das beschränkten, was unmittelbaren praktischen Nutzen versprach, sondern alle in das Gebiet fallenden Fragen nicht nur mit rein wissenschaftlichen Methoden, sondern auch mit rein wissenschaftlichem Interesse prüften. Das gilt nicht nur für die organische, es gilt auch für die anorganische chemische Industrie. Ein Muster dieser wissenschaftlichen und eben deshalb auch höchst praktischen Art der Behandlung technischer Processe ist das vorliegende Buch, das auch in dem eigentlichen Heimathslande der Sodaindustrie selbst, in England, längst ein standard work geworden ist. Es könnte scheinen, als ob gerade von dem Inhalt dieses Bandes Manches in einer nicht sehr fernen Zeit an praktischem Interesse verlieren wird, weil das Leblancverfahren durch das Ammoniaksodaverfahren und die Elektrolyse hart bedrängt wird. Noch aber ist dieses Verfahren technisch sehr wichtig und die Fabrikation des Sulfats und der Salzsäure wird noch von keinem anderen Verfahren bedroht. Auch wenn das Leblancverfahren ganz verschwinden sollte, werden die in ihm aus-

[1]) Ann. Chem. 118, 99.

gebildeten Operationen, z. B. die Auslaugung nach Shanks, typisch bleiben und hohe Bedeutung in anderen Zweigen der chemischen Industrie behalten. Bis sich einschneidendere Aenderungen in der Sodaindustrie vollzogen haben werden, wird das Werk längst eine neue Auflage erfahren haben, da es für jeden, der sich lehrend oder ausübend mit technischer Chemie beschäftigt, unentbehrlich ist. *Bdl.*

H. Schreib. Betriebsführung und Materialienverbrauch der Ammoniaksodafabrikation [1]). — Verfasser hat früher [2]) die technische Ausführung des Ammoniaksodaprocesses und die hierzu verwendeten Apparate ausführlich beschrieben. In der vorliegenden Arbeit geht er auf die Betriebsresultate der einzelnen Processe der Ammoniaksodafabrikation näher ein und vergleicht den thatsächlichen Verbrauch an Materialien mit den sich theoretisch berechnenden Mengen, um hiernach festzustellen, inwieweit eine Vervollkommnung des Processes theoretisch noch möglich erscheint. Beim *Kalkbrennen* berechnet sich der Verbrauch an Brennstoff für 100 kg Kalk mit etwa 92 bis 96 Proc. CaO auf 12 bis 13 kg Koks, während in der Praxis ungefähr 15 kg verbraucht werden, so dafs hierin an eine Vervollkommnung kaum noch gedacht werden kann. Eine Ersparnifs an Brennmaterial beim Kalkbrennen ist überdies nur von mittelbarer Bedeutung, insofern der Gehalt der Kalkofengase an Kohlensäure steigt, je weniger Brennmaterial gebraucht wird, da das aus dem Kalkstein entweichende Kohlensäureanhydrid durch die Heizgase entsprechend weniger verdünnt wird. Bei dem folgenden Processe, dem Einleiten der Kohlensäure in die ammoniakalischen Chlornatriumlaugen, dem sogenannten *Carbonisiren*, beschreibt Verfasser die dazu gebräuchlichen Apparate, die Colonnenapparate und die „Gefäfse", und hält eine Combination beider Apparate derart, dafs in der Colonne die zufliefsende, ammoniakalische Soole bis zur völligen Ueberführung des Ammoniaks in Carbonat mit Kohlensäure gesättigt wird, in den Gefäfsen dagegen die Umwandlung in Ammoniumbicarbonat und damit die Fällung des Natriumbicarbonats vor sich geht, für die rationellste. Bei der *Destillation des Ammoniaks* kommt es wesentlich darauf an, dafs bei der Fällung des Bicarbonats möglichst wenig Mutterlauge entsteht. Um so weniger Wärme wird bei der Destillation verbraucht, und um so kleiner können die Destillationsapparate sein. Ersparnisse gegenüber dem jetzigen Verfahren lassen sich erzielen

---

[1]) Chemikerzeit. 18, 1947—1952. — [2]) Vgl. JB. f. 1890, S. 2683.

durch Einführung von trockenem Kalk in die Destillirapparate und durch die Benutzung des Vacuums beim Destilliren. Beim *Calciniren* kommt es darauf an, dafs das Bicarbonat möglichst trocken ist. Die folgende Zusammenstellung erlaubt einen Vergleich zwischen den für die einzelnen Processe theoretisch errechneten und den in der Praxis erreichten Zahlen:

			Berechnet	Praxis
kg	Koks	für 100 kg Kalkstein	6,5	8
„	Kalkstein	für 100 kg Soda	120	170
„	Kalk	„ „ „	60	85
„	Salz*	„ „ „	170	190
„	Kohlen	„ „ „	50	90
„	Ammoniumsulfat	„ „ „	0,75	0,75
cbm	Kalkofengas	„ „ „	90	140
„	ammoniakalische Soole	„ „ „	0,62	0,82
„	ablaufende Endlaugen aus der Destillation		1,20	1,70
Pferdestärken			0,7	1,1

Verfasser ist der Meinung, dafs sich bei guter Einrichtung und sorgfältiger Führung des Betriebes die zum Theil bedeutenden Differenzen zwischen den berechneten und den praktisch erreichten Zahlen noch werden vermindern lassen. Ueber die übrigen technischen Einzelheiten, sowie über die *Verarbeitung der Rückstände* und die *Lage der Ammoniaksodaindustrie* ist das Original nachzusehen. *Kp.*

G. Lunge und Farnham Maxwell Lyte. Darstellung von Aetzalkali, Salpetersäure und Eisenoxyd [1]). — Ueber ein erhitztes inniges Gemisch aus Alkalinitrat und überschüssigem Eisenoxyd (z. B. in Gestalt von Purple Ore) wird ein Gemisch von erhitzter Luft und Dampf geleitet. Das Eisenoxyd wird in einer solchen Menge angewendet, dafs die sich ergebende Masse bei der Reactionstemperatur nicht schmilzt, sondern fest und porös bleibt und somit leicht vom Gasgemisch durchdrungen werden kann. Es bildet sich Alkaliferrit, das durch Erhitzen mit Wasser in kaustisches Alkali und fein vertheiltes, als Farbe oder für Polirzwecke verwendbares Eisenoxyd zerlegt wird, ferner salpetrige Dämpfe, die in irgend einer geeigneten Vorrichtung in Salpetersäure umgewandelt werden können. *Op.*

G. Lunge und Cecil Henry Maxwell Lyte. Darstellung von Aetzalkalien und basischen Bleisalzen [2]). — Bleinitrat, durch Oxydation von rohem Blei und Lösen in Salpetersäure gewonnen,

[1]) D. R.-P. Nr. 74487. — [2]) D. R.-P. Nr. 74534.

wird mit einem Alkalisalz (z. B. Na_2CO_3 oder NaCl) in Gegenwart freien Alkalis gefällt und das neben dem basischen Bleisalz (z. B. basischem Bleicarbonat) gebildete Alkalinitrat dadurch in Aetzalkali und Salpetersäure zerlegt, daſs es nach Maſsgabe des Patentes Nr. 74487[1]) mit überschüssigem Eisenoxyd vermischt der Einwirkung eines erhitzten Gemisches von Luft und Dampf ausgesetzt und darauf mit heiſsem Wasser behandelt wird.

1. $Pb(NO_3)_2 + 2 NaOH + 2 Na_2CO_3 = PbCO_3, Pb(OH)_2 + 6 NaNO_3$
2. $6 NaNO_3 + 3 Fe_2O_3 + 3 H_2O = 3 Na_2O, Fe_2O_3 + 6 HNO_3$
3. $3 Na_2O, Fe_2O_3 + 3 H_2O = 6 Na(OH) + Fe_2O_3$.

Das Eisenoxyd wird zur Zerlegung einer neuen Menge Alkalinitrat verwendet, ebenso die Salpetersäure zum Auflösen einer neuen Menge Bleioxyd. *Op.*

C. F. Claus. Verfahren zur Herstellung von Sulfaten, Aluminaten und Carbonaten des Kaliums und Natriums und zur Gewinnung von Salzsäure und Schwefel[2]). — Das Alkalichlorid wird mit Thonerdehydrat gemischt und zu Kugeln, Ziegeln etc. geformt in ringofenähnlich arbeitenden Oefen der Einwirkung eines aus Luft, schwefliger Säure und Wasserdampf bestehendem Gasgemische ausgesetzt. Es bildet sich Sulfat, während Salzsäuregas entweicht. Die Temperatur muſs so regulirt werden, daſs sie zur Bildung von Thonerdesulfat zu hoch, dagegen zur Austreibung des Hydratwassers aus dem Thonerdehydrat zu niedrig ist. Die Ueberführung des so erhaltenen, aus Sulfat und Thonerdehydrat bestehenden Gemisches in Alkalialuminat geschieht in einer zweiten Ofenreihe unter der Einwirkung heiſser reducirender Gase (Kohlenoxyd, Wasserstoff, Generatorgas etc.); es entweicht Schwefelwasserstoffgas, das auf Schwefel verarbeitet werden kann. Wird durch die Reduction des Sulfats mehr die Bildung von Sulfid, als diejenige von Aluminat beabsichtigt, so ist die zu Anfang des Processes dem Chlorid zuzumischende Thonerdehydratmenge so gering zu bemessen, daſs sie gerade ausreicht, das Erweichen oder Schmelzen der Reactionsmasse zu verhindern. Das erhaltene Alkalialuminat oder Gemisch von Alkalialuminat und Alkalisulfid wird mit kochend heiſsem Wasser ausgelaugt und die heiſse concentrirte Lösung in bekannter Weise durch Kohlensäure zersetzt. *Op.*

F. v. Hardtmuth und L. Benze. Darstellung von Alkalicarbonaten[3]). — Die Halogenalkalien sollen mittelst Kohlenoxyd bei Anwesenheit von Kohlensäure behufs Gewinnung von Alkali-

---

[1]) Vorstehendes Referat. — [2]) D. R.-P. Nr. 72642. — [3]) D. R.-P. Nr. 74937.

carbonaten in folgender Weise zersetzt werden. In einem mit Holzkohle oder Anthracit beschickten Generator, in welchen zwecks Verbrennung Sauerstoff eingeleitet wird, wird das mit diesen Brennstoffen gemischte Halogenalkali nachgefüllt. Dasselbe gelangt nach und nach in die Reductionszone des Generators, in welcher Kohlensäure und Kohlenoxyd gleichzeitig vorhanden sind und soll sich hier gemäfs folgender Gleichung zersetzen: $2 NaCl + CO_2 + 2 CO = Na_2CO_3 + COCl_2 + C$. Durch Auslaugen des Aschenrückstandes wird das Alkalicarbonat gewonnen. *Op.*

F. v. Hardtmuth und L. Benze. Darstellung von Aetzalkalien[1]). — Das Alkali soll aus Halogenalkali durch Einwirkung von Kohlenoxyd in der Hitze gebildet werden. Um das Alkali in dem Mafse seines Entstehens zu binden, damit keine Rückbildung der Halogenverbindung stattfindet, wird gemäfs vorliegender Erfindung dem zu zersetzenden Halogenalkali ein reines Hydratwasser in der Hitze schwer abgebendes Metalloxydhydrat wie Thonerde oder Kalkhydrat zugemischt. Das Kohlenoxyd reifst das Halogen an sich und das Alkali verbleibt an das Metalloxyd gebunden im Glühsrückstande:

$$2 NaCl + Ca(OH)_2 + CO = Ca(ONa)_2 + COCl_2 + 2 H$$
$$\text{oder } 6 NaCl + Al_2(OH)_6 + 3 CO = Al_2(ONa)_6 + 3 COCl_2 + 3 H_2.$$

Der Glührückstand wird in bekannter Weise (Behandeln mit Wasser eventuell unter Einleiten von Kohlensäure) weiter verarbeitet. *Op.*

F. v. Hardtmuth und L. Benze. Darstellung von Aetzalkalien [Zusatzpatent zu Nr. 74976][2]). — An Stelle der im Hauptpatente genannten Zuschläge bei der Zersetzung von Halogenalkalien vermittelst Kohlenoxydgases können dem Halogenalkalimetall auch Metalle (z. B. Kupfer) zugeschlagen werden. Oder es kann ein Gemisch von Halogenalkalimetall, Melalloxyd und Kohle direct erhitzt werden. Im letzteren Falle braucht man nicht besonders Kohlenoxydgas einzuleiten, da dieses im Verlaufe der Operation gebildet wird. Durch Auslaugen des Glührückstandes, der eine Natriumlegirung enthalten soll, erhält man Alkali und wieder zu verwendendes Metall. Eine weitere Ausführungsform des Hauptverfahrens besteht in der Verwendung von Generator- oder Wassergas an Stelle des Kohlenoxydgases. *Op.*

Felix Oettel. Zur Elektrolyse der Alkalichloride[3]). — Nourrisson hat für die Zersetzungsspannung von Chlornatrium 2,02 Volt

[1]) D. R.-P. Nr. 74976. — [2]) D. R.-P. Nr. 75272. — [3]) Chemikerzeit. 18, 69—70.

berechnet und experimentell 2,00 Volt gefunden. Verfasser weist nach, dafs die Rechnung von Nourrisson nicht richtig ist, und dafs sich für die Zersetzungsspannung auf Grund der thermochemischen Vorgänge bei der Elektrolyse einer wässerigen Chlornatriumlösung der Werth 2,30 Volt ergiebt. Bei wiederholten Messungen bei Kochsalzelektrolysen unter Benutzung von Schwarzblech und Retortenkohle als Elektroden und einer Thonzelle als Membran mittelst eines Siemens'schen Torsionsgalvanometers hat Verfasser die Zersetzungsspannung zu 2,25 bis 2,28 Volt gefunden. Vermuthlich hat Nourrisson zur Messung ein Instrument mit verhältnifsmäfsig geringem Widerstande benutzt, womit bekanntlich leicht zu niedrige Spannungswerthe erhalten werden. Im Uebrigen wurde die Angabe von Nourrisson bestätigt, dafs die Zersetzungsspannungen von Chlorkalium und Chlornatrium gleich sind. Die Bildung von unterchlorig- und chlorsaurem Salz bei der Elektrolyse der Alkalichloride ist keine primäre Wirkung des Stromes, sondern kommt erst durch Einwirkung des Chlors auf das Aetzkali zu Stande. Das entstehende unterchlorigsaure Salz wird im Kathodenraume wieder zu Alkalichlorid reducirt, während es im Anodenraume theils zu chlorsaurem Salz oxydirt wird, theils der elektrolytischen Zersetzung anheimfällt, in Folge deren an der Anode noch unterchlorige Säure und Sauerstoff auftreten. Aus der gleichen Zersetzung des Alkalichlorats folgt überdies noch die Bildung von Chlorsäure und Sauerstoff an der Anode. Die Menge der entstehenden Sauerstoffverbindungen des Chlors hängt von der Geschwindigkeit ab, mit welcher Anoden- und Kathodenflüssigkeit durch die trennende Membran diffundiren. Aus diesem Grunde nimmt die Menge an Hypochlorit mit steigender Alkalität der Kathodenflüssigkeit und mit steigender Durchlässigkeit der Membran zu. Das Auftreten von Sauerstoff an der Anode erklärt sich nicht nur durch die Elektrolyse von entstandenem Hypochlorit und Chlorat. Vielmehr wird auch das primär entstandene Aetzalkali durch den Strom wieder zerlegt in Alkalimetall, Wasserstoff und Sauerstoff. Das Metall bildet mit Wasser wieder sofort Aetzalkali zurück, so dafs diese Wirkung des Stromes auf eine Wasserzersetzung hinausläuft. Diese Zersetzung des Aetzalkalis wird begünstigt durch die beiden Umstände, dafs bei gleicher Concentration das Leitungsvermögen der Alkalihydroxyde gröfser als das der -chloride ist, und dafs ihre Zersetzungsspannung um 0,8 Volt niedriger liegt. Der auf die Wasserzersetzung entfallende Antheil des Stromes geht für den eigentlichen Zweck verloren; daher sinkt die Stromausbeute in

gleichem Maſse, als der Gehalt des Chlors an Sauerstoff zunimmt. Bei der Elektrolyse von Chlorcalcium nnd Chlormagnesium ist das Chlor sauerstofffrei, da die an der Kathode abgeschiedenen schwer- oder unlöslichen Hydroxyde sich an der Stromleitung nicht betheiligen. *Kp.*

Cl. Th. Vautin. Herstellung von kaustischem Alkali[1]. — Ein Alkalisalz wird in geschmolzenem Zustande über einem als Kathode dienenden, von einem Flammenofenherd aufgenommenen Blei- oder Zinnbad der Elektrolyse unterworfen. Die hierdurch gebildete und nach einem mit dem Flammenofenherd communicirenden Hülfskessel überflieſsende Legirung des Alkalimetalls mit dem Blei bezw. Zinn wird mit Wasserdampf behandelt behufs Abscheidung des Alkalimetalls als Hydrat. Die Alkalimetalllegirung kann in abgeänderter Weise auch von Zeit zu Zeit auf dem Flammenofenherd in ein Wasserbad abgelassen werden, indem zugleich das verbrauchte Blei bezw. Zinn aus einem besonderen, mit dem Herde in Verbindung stehenden Kessel wieder ersetzt wird. Die als Anoden dienenden Kohlenstäbe sind zum Schutze gegen die Einwirkung der oberhalb der Salzschicht hinziehenden Rostflamme und behufs Ableitung der entwickelten Gase von Behältern aus feuerfestem Thon umgeben. *Op.*

Cl. Vautin. Die Elektrolyse von geschmolzenen Salzen[2]. — Verfasser, der sich früher die Anwendung drehbarer, von nicht leitenden Netzen eingeschlossenen Quecksilberkathoden für die Elektrolyse von Kochsalzlösungen hat patentiren lassen, hält diesen Proceſs jetzt für wenig vortheilhaft zur Darstellung der Soda. Als Hauptschwierigkeiten hebt Verfasser die Gröſse der nöthigen Anlage, die geringe Leitfähigkeit der Lösungen, sowie die rasche Zerstörung der als Anode verwandten Kohle hervor. Die Elektrolyse des geschmolzenen Kochsalzes dagegen ist weit geeigneter zur Darstellung von Soda, da unter Anderem die Leitfähigkeit der Schmelze gröſser ist. Als Anode verwendet Verfasser besonders hergestellte Kohlenstäbe und als Kathode empfiehlt er die Anwendung von geschmolzenem Blei, das bis zu 20 Proc. Natrium aufzunehmen vermag. Hierfür giebt Verfasser an der Hand vieler erläuternder Figuren ausführliche Vorschriften. Zur Gewinnung von Natronlauge behandelt man die Natriumbleilegirung mit Wasserdampf. Schmilzt man die Legirung unter einer Schicht von Aetznatron, so erhält man nach dem Verfasser gemäſs der Gleichung $NaOH + Na = Na_2O + H$ Natriumoxyd,

---

[1]) D. R.-P. Nr. 78001. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. **13**, 448—453.

durch dessen Oxydation Natriumsuperoxyd gewonnen werden kann. Aus der Schmelze kann ferner durch geeignete Vorrichtungen auch metallisches Natrium herausdestillirt werden. *Op.*

H. Y. Castner. Verbesserte Methode und Apparate für elektrische Zersetzung von Alkalisalzen [1]). — Zwischen Anoden- und Kathodenraum bringt man eine mechanisch bewegte Schicht von Quecksilber oder einem anderen verflüssigten Metall oder einer Legirung, so dafs die Flüssigkeiten vollkommen von einander getrennt sind. Der Strom geht von der Anode zur Kathode durch das flüssige Metall, an dessen der Anode zugekehrten Seite wird das Kation (Natrium) ausgeschieden, an der anderen durch den Strom in Lösung gebracht und an der Kathode wieder ausgeschieden resp. in das Hydroxyd verwandelt. Hierdurch wird die Polarisation verringert und die Möglichkeit gegeben, starke Stromdichten anzuwenden. Verwendet man im Kathodenraume zu Anfang nur Wasser, so bildet sich dort eine beliebig starke Lösung von reinem Aetznatron. Es ist zweckmäfsig, in dem Quecksilber zu Beginn etwas Natrium aufzulösen. *Op.*

C. Kellner. Verfahren zur Verminderung der bei gewissen elektrolytischen Processen erforderlichen Energie [2]). — Das den Gegenstand der Erfindung bildende Verfahren bezweckt die rationelle Ausnutzung der bei gewissen elektrolytischen Verfahren secundär auftretenden Energie bezw. der hierbei frei werdenden Bildungswärme, und zwar für das elektrolytische Verfahren selbst, so dafs hierdurch die sonst zur Durchführung desselben nothwendige elektrische Energie, welche von irgend einer Stromquelle geliefert werden mufs, wesentlich verringert wird. Dies wird erreicht durch Anordnung einer Kathode aus Quecksilber in der Zersetzungszelle in der Weise, dafs dieses Quecksilber zugleich als Anode in einer besonderen, an die Zersetzungszelle angrenzenden Kammer (Bildungszelle), in welcher das Quecksilber behufs Abgabe des aufgenommenen Kations (z. B. Natrium) mit Wasser oder einer anderen Flüssigkeit in Berührung kommt, mit einer dritten Elektrode geschaltet wird. Der gesammte Apparat besitzt somit drei Elektroden, von denen die durch das Quecksilber gebildete eine doppelte Rolle spielt, nämlich als Kathode für den Zersetzugsraum und als Anode für den Bildungsraum. Die durch den Uebergang des Kations in die Löseflüssigkeit frei werdende Wärme setzt sich in Elektricität um und wird für den elektrolytischen Hauptprocefs selbst nutzbar gemacht. *Op.*

---

[1]) Engl. Pat. Nr. 16046; Chem. Soc. Ind. J. 12, 768. — [2]) D. R.-P. Nr. 73224.

J. Hargreaves und T. Bird. Verbesserungen in der Darstellung von Alkali[1]). — Eine Kochsalzlösung befindet sich in dem von einem Diaphragma umgebenen Anodenraume, während die aus Eisendrahtnetz oder gelochtem Eisenblech bereitete Kathode dem Diaphragma eng anliegt, ohne von dem Elektrolyten umgeben zu sein. Das an der Kathode entstehende Aetznatron wird durch einen Wasserstrahl beständig abgespritzt und sammelt sich in einem von dem Diaphragma entfernten Raume; diese Lösung enthält nur so viel Chlornatrium, als durch Dialyse aus dem Anodenraume nach aufsen gedrungen ist. *Op.*

J. Hargreaves und T. Bird. Verbesserungen in der Darstellung von Alkali und in Apparaten dafür, die auch allgemein für die Elektrolyse verwendbar sind[2]). — Während der Elektrolyse einer Lösung von Natriumchlorid wird an die äufsere Seite der als Diaphragma dienenden, aus Eisendrahtnetz bestehenden Kathode (Engl. Pat. Nr. 18871) ein Gemisch von Luft und Wasserdampf oder ein Gemisch von Kohlensäure und Wasserdampf geleitet. Zur Verhütung der Polarisation werden Metalloxyde oder katalytische Substanzen, wie Platin, mit Sauerstoff oder einer oxydirenden Substanz an die Kathode gebracht. *Op.*

T. Parker und A. E. Robinson. Verwendung der Chloride von Natrium und Kalium zur Gewinnung nützlicher Producte[3]). — Das bei der Elektrolyse von Chlornatrium (oder Chlorkalium) entstehende Aetznatron (Aetzkali) soll dadurch der weiteren Einwirkung der Elektrolyse entzogen werden, dafs man in den Kathodenraum Fettsäuren bringt, welche das Alkali aufnehmen und als Seife an die Oberfläche der Flüssigkeit führen, von wo es leicht entfernt werden kann. Die Seife wird entweder für sich verwendet oder sie wird durch Behandlung mit Kohlensäure in Carbonat und Fettsäure zerlegt, welch letztere in den Procefs zurückgeht. *Op.*

F. H. Gossage und J. Williamson. Verbesserung in der Darstellung von Natriumdicarbonat und von Soda[4]). — Man stellt durch Erhitzen von Natriumsulfat mit Sodarückständen und Kohle Natriumsulfid her und leitet in eine Lösung desselben von 1,15 bis 1,20 Dichte Kohlensäure. Zuerst scheiden sich Kieselsäure, Thonerde und Eisenhydroxyd aus; sobald Natriumdicarbonat sich auszuscheiden anfängt, unterbricht man die Einleitung der Kohlen-

---

[1]) Engl. Pat. Nr. 18871; Chem. Soc. Ind. J. **13**, 250. — [2]) Engl. Pat. Nr. 5197; Chem. Soc. Ind. J. **13**, 528. — [3]) Engl. Pat. Nr. 4920; Chem. Soc. Ind. J. **13**, 250. — [4]) Engl. Pat. Nr. 22523; Chem. Soc. Ind. J. **12**, 1030.

säure, entfernt den Niederschlag durch Filtration und leitet in das Filtrat von Neuem Kohlensäure, wobei sich Schwefelwasserstoff entwickelt und Natriumdicarbonat von krystallener Structur ausscheidet. Sobald nur noch 3 bis 4 Proc. Natron in der Lösung vorhanden sind, ist die Grenze der Reaction erreicht; man unterbricht die Einleitung und benutzt die vom Dicarbonat getrennte Flüssigkeit zur Auflösung frischen Sulfides. Der Procefs wird am besten bei 80 bis 90° F. ausgeführt. Das Dicarbonat wird mit Wasser gewaschen und durch Calcinirung in Soda übergeführt. Aus dem Schwefelwasserstoff wird Schwefel gewonnen. *Op.*

J. A. Reich. Herstellung von Alkalisilicat [1]). — Kieselfluoralkali, aus einem Alkalisalz mittelst Kieselflufssäure hergestellt, wird mit Kieselsäure (vortheilhaft mit geglühtem Quarzsand) in einer Retorte von feuerfestem Thon heftig geglüht. Die Einwirkung vollzieht sich in zwei Phasen:

$$2\,Na_2SiFl_6 + 3\,SiO_2 = 2\,Na_2Fl_2SiO_2 + SiO_2 + SiFl_4$$
$$2\,Na_2Fl_2SiO_2 + SiO_2 = 2\,Na_2SiO_3 + SiFl_4.$$

Das entweichende Fluorsilicium kann durch Einleiten in Wasser in Kieselfluorwasserstoffsäure und Kieselsäure umgewandelt werden. Das Alkalisilicat dient eventuell zur Herstellung von kohlensaurem Alkali. *Op.*

J. A. Reich. Herstellung von Alkalisilicat [Zusatzpatent] [2]). — An Stelle von Kieselfluoralkali im Hauptpatente wird nach vorliegendem Verfahren Fluoralkali oder Borfluoralkali mit Kieselsäure geglüht. Analog wie im Hauptverfahren verläuft auch die Umsetzung in zwei Phasen: 1. Für Borfluoralkali:

$$4\,NaBFl_4 + 3\,SiO_2 = 2\,Na_2Fl_2SiO_2 + SiO_2 + 4\,BFl_3$$
$$2\,Na_2Fl_2SiO_2 + SiO_2 = 2\,Na_2SiO_3 + SiFl_4.$$

2. Für Fluoralkali:

$$4\,NaFl + 3\,SiO_2 = 2\,Na_2Fl_2SiO_2 + SiO_2$$
$$2\,Na_2Fl_2SiO_2 + SiO_2 = 2\,Na_2SiO_3 + SiFl_4.$$

Die entweichenden Gase, Siliciumfluorid und Borfluorid, werden in Wasser geleitet. *Op.*

G. Geisenheimer. Ueber eine Verwendung des Natriumsilicats [3]). — Verfasser bespricht die Vorzüge und Nachtheile, welche die einzelnen im Gebrauch befindlichen chemischen Präparate beim Waschen und Bleichen von Leinwand mit sich bringen, ebenso den Einflufs des Kalk- und Magnesiagehaltes des Wassers auf die Wäsche. Zur Vermeidung der erwähnten Uebelstände

---

[1]) D. R.-P. Nr. 73641. — [2]) D. R.-P. Nr. 73949. — [3]) Compt. rend. **118**, 192—194.

empfiehlt er, dem Wasser ein lösliches Silicat zuzufügen, welches durch Zusatz von 10 bis 20 Proc. wasserfreier Soda zu einer gesättigten Lösung des Silicats $Na_2O.2SiO_2$ leicht herzustellen ist. *Kp.*

Kalium.

Wilmot Holt und W. Edgar Sims. Oxydation der Alkalimetalle[1]. — *Oxydationsproducte des Kaliums.* Das zu den Versuchen verwendete Kalium war bis auf einen geringen Gehalt an Kieselsäure rein. Der Schmelzpunkt wird von Regnault bei 55° und von Bunsen bei 62° angegeben. Verfasser fanden, dafs das Metall bei 54,5° weich, bei 60,5° brüchig und bei 62,5° völlig geschmolzen ist. Eine besondere, bisher nicht beschriebene Eigenthümlichkeit des Metalls besteht darin, dafs es sich bei gelindem Druck an der dem Druck ausgesetzten Stelle bei gewöhnlicher Temperatur verflüssigt und entzündet. Von anhaftendem Steinöl und Oxyd wurde es in der Art gereinigt, dafs es in einer an zwei Stellen ausgezogenen Glasröhre zunächst in einem Stickstoffstrom erhitzt wurde, bis alle Kohlenwasserstoffe entwichen waren. Die mittlere ausgezogene Stelle der Röhre war mit einem Pfropfen aus Glaswolle versehen; die obere Stelle wurde nach dem ersten Erhitzen verschlossen, nun das Rohr geneigt, das Metall zum Schmelzen gebracht und durch Erhitzen des oberen Raumes durch den Pfropfen aus Glaswolle hindurch in den unteren Raum getrieben. Bei den Versuchen, in welchen die Oxydation in einem Kolben vorgenommen wurde, wurde das Metall in einem Stickstoffstrom nach dem Verjagen der Kohlenwasserstoffe sofort in den Kolben hineindestillirt. Eine Einwirkung von trockener Luft oder trockenem Sauerstoff auf Kalium findet nicht statt, und das Metall bleibt unverändert. Der Versuch wurde so angestellt, dafs eine Röhre, welche an einer Stelle ausgezogen wurde, so dafs ein kleinerer und ein gröfserer Raum entstand, in dem gröfseren Raume mit Phosphorpentoxyd, in dem anderen mit Kalium beschickt wurde, welches sich in einem Glasröhrchen befand. Die Röhre wurde mit trockenem Sauerstoff gefüllt, verschlossen und das Röhrchen, welches das Kalium enthielt, durch Schütteln zertrümmert. Selbst nach einigen Wochen zeigte das Kalium keine Veränderung; ebenso wenig, als es bis zum Schmelzen, ja bis zum Sieden erhitzt wurde. In trockenem Sauerstoff kann Kalium daher destillirt werden, ohne dafs es sich oxydirt. Auf folgende Weise läfst sich dies als Vorlesungsversuch zeigen. Ein mit

[1] Chem. Soc. J. 65, 432—444.

Phosphorpentoxyd beschickter Cylinder wird einige Tage über Quecksilber belassen, bis alle Feuchtigkeit entfernt ist. Wird dann ein brennendes Stück Kalium in das trockene Gas eingeführt, so wird die Flamme sofort ausgelöscht und wieder entzündet, sobald das Metall wieder an die Luft zurückgebracht wird. — Läfst man ein Gemisch von Sauerstoff und Stickstoff, welches mit Schwefelsäure und Chlorcalcium getrocknet wurde, auf Kalium einwirken, welches in einem Kolben vermittelst eines Bades erhitzt wird, so läuft das Metall unter 50° violett oder tiefblau an. Wird die Temperatur gesteigert, so schmilzt das Metall und zerfällt schliefslich zu einem orangegelben Pulver, nachdem es sich vorher grau, dann hellgelb gefärbt hatte. Es war jedoch unmöglich, in den verschieden gefärbten Substanzen bestimmte Oxydationsstufen des Kaliums aufzufinden. Das Endproduct der Oxydation war in allen Fällen das *Kaliumperoxyd* oder *Kaliumtetroxyd*, K_2O_4. Um dasselbe rein zu erhalten, ist es nöthig, schliefslich mehrere Stunden im Sauerstoffstrome bis auf 280° zu erhitzen. Das Tetroxyd ist ein glänzend orangegelbes Pulver, welches an der Luft begierig Feuchtigkeit anzieht und dabei unter Sauerstoffentwickelung in Kaliumsuperoxyd übergeht. $K_2O_4 = K_2O_2 + O_2$. Wird das Tetroxyd hoch genug erhitzt, so schmilzt es zu einer schwarzen Flüssigkeit, wird aber beim Abkühlen wieder gelb; bei höherem Erhitzen bleibt es auch nach dem Abkühlen schwarz. Bei Rothgluth verliert es allmählich Sauerstoff und hinterläfst ein Product von der angenäherten Zusammensetzung K_2O. Was die Bildung dieses *Kaliummonoxyds*, K_2O, anlangt, so haben die Verfasser weder durch Einwirkung von Kalium auf Kaliumhydroxyd, noch durch eine solche von Stickoxyden auf Kalium eine einheitliche Verbindung gewinnen können. Dem auf die erste Weise erhaltenen grauen Product konnte durch Behandlung mit Quecksilber Kalium entzogen werden. Beim Erhitzen mit einem bestimmten Volumen Stickoxydul in einem besonders hierfür construirten Apparate entstand eine röthlichgelbe Substanz, welche sich an der Luft so heftig zum Tetroxyd oxydirte, dafs die Masse unter Glüherscheinung flüssig wurde. Dieses orangegelbe Oxyd war einheitlich und besafs die Zusammensetzung K_2O_3; sein leichter Uebergang in das Tetroxyd zeigt, weshalb es bei der Oxydation des Kaliums im Sauerstoffstrome nicht zu erhalten ist. Liefs man eine geringere Menge Stickoxydul auf Kalium einwirken, so entstand eine schwefelgelb gefärbte Verbindung, welche an der Luft ohne weitere Oxydation zerflofs und in ihrer Zusammensetzung annähernd der Formel K_2O_2 ent-

sprach. — Durch Erhitzen in einer Atmosphäre von Stickoxyd oder der rothen Stickoxyde wird Kalium lediglich in ein Gemisch von Nitrit und Nitrat umgewandelt, ohne dafs Anzeichen einer Bildung des Monoxyds K_2O, wie dies von früheren Beobachtern behauptet wurde, aufgefunden werden konnten. Unter den Oxyden des Kaliums ist somit das Tetroxyd als das am besten definirte und beständigste Oxyd zu betrachten. — Bei der Oxydation des Natriums werden im Allgemeinen dieselben Erscheinungen wie beim Kalium beobachtet. Der Schmelzpunkt wurde bei 92° gefunden. Für die Versuche wurde das Metall der gleichen Reinigung, wie vorher das Kalium, unterworfen. Ebenso wenig wie dieses, entzündet sich das Natrium in völlig trockenem Sauerstoff, selbst wenn es bis zum Sieden erhitzt wird. Wird der Sauerstoff bei 235° in das geschmolzene Metall eingeleitet, so findet an der Oberfläche eine geringe Oxydation statt. In keinem Falle aber entstand das Suboxyd Na_4O, sondern stets eine grau gefärbte Masse eines Gemisches von Natriumoxyd mit Natrium. Wurde granulirtes Natrium mit einer beschränkten Menge mäfsig trockenen Sauerstoffs nicht über 180° erhitzt, so bildete sich das *Natriummonoxyd*, Na_2O, eine grauweifs gefärbte Masse. Wird diese mit einem Ueberschufs von Sauerstoff, oder besser noch wird Natrium in einem raschen Strome des Gases unter schneller Temperatursteigerung erhitzt, so entsteht ein gelbes Oxyd, welches beim Abkühlen gelblichweifs wird und *Natriumsuperoxyd*, Na_2O_2, ist. Dasselbe wird bei weiterem und höherem Erhitzen in Sauerstoff nicht in eine höhere Oxydationsstufe übergeführt. Stickoxydul wirkt auf Natrium unter Bildung des Monoxyds ein; mit den höheren Stickoxyden entsteht lediglich ein Gemisch von Nitrit und Nitrat. — Lithium verbrennt in mäfsig trockenem Sauerstoff etwa um 250° mit glänzend weifser Flamme zu einem schwammigen, gelben Oxyd, welches beim Erkalten weifs wird und aus reinem *Lithiummonoxyd*, Li_2O, besteht. Selbst bei einem grofsen Ueberschufs von Sauerstoff und bei langem Erhitzen konnten niemals mehr als Spuren des Peroxyds erhalten werden. *Kp.*

Arthur W. Titherley. Die Amide von Natrium, Kalium und Lithium[1]). — Zur Darstellung von *Natriumamid* wird ein Strom von sorgfältig getrocknetem Ammoniak über Natrium geleitet, welches in einer Retorte aus Silber oder aus polirtem Eisen mittelst eines Bunsenbrenners auf 300 bis 400° erhitzt wird. Die Einwirkung geht zunächst sehr schnell, schliefslich langsamer vor

[1]) Chem. Soc. J. 65, 504—522.

Statten, so dafs ein grofser Ueberschufs an Ammoniak zur Umwandlung der letzten Antheile nothwendig ist. Danach läfst man im Ammoniakstrome erkalten und hebt die in Stücke gebrochene Masse unter trockenem Aether oder Benzol auf. Das so in beinahe theoretischer Ausbeute erhaltene Präparat ist eine weifse, durchscheinende Masse von krystallinischer Structur. Wenn frühere Beobachter die Substanz von olivbrauner, grüner oder gelber Farbe erhalten haben, so rührt dies von Verunreinigungen her. Die Schmelzpunktsbestimmung des Natriumamids mufs unter besonderen Vorsichtsmafsregeln ausgeführt werden, da die Substanz durch die Luftfeuchtigkeit zersetzt wird. Die Masse erweicht bei 149° und ist bei 155° vollständig geschmolzen. Bei 400° sublimirt das Amid als ein weifses Pulver; wird dieses gelinde erhitzt, so schmilzt es und krystallisirt beim Abkühlen in schönen, durchsichtigen Nadeln. Die Zusammensetzung des Natriumamids wurde auf synthetischem Wege erschlossen, indem einmal das Gewicht des Amids bestimmt wurde, welches aus einem bekannten Gewicht Natrium entstanden war, und das andere Mal das Verhältnifs zwischen dieser Gewichtszunahme und der Menge des in Freiheit gesetzten Wasserstoffs ermittelt wurde. Beide Methoden führten zur Bestätigung der allgemein angenommenen Formel $NaNH_2$. Nach früheren Autoren sollen beim Erhitzen von Natriumamid Dinatriumamid und Stickstoffnatrium entstehen; Verfasser vermochte diese Angaben nicht zu bestätigen. Wird Natriumamid in Gefäfsen erhitzt, die es nicht, wie Glas, angreifen, so färbt es sich beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt bis zu 400° schliefslich dunkelgrün, wird beim Erkalten aber wieder farblos. Ueber 400° beginnt es sich unter schwacher Zersetzung zu verflüchtigen und condensirt sich beim Abkühlen zu einer grünen Flüssigkeit, welche zu einer weifsen Masse erstarrt. Bei Rothgluth zersetzt es sich in seine Elemente Natrium, Wasserstoff und Stickstoff und nicht in Stickstoffnatrium und Ammoniak. Wird Natriumamid bei Dunkelrothgluth in einem Strome von Ammoniak erhitzt, so wird dieses continuirlich in Wasserstoff und Stickstoff zerlegt; offenbar, weil bei dieser Temperatur das Natriumamid primär in Wasserstoff, Stickstoff und Natrium zerfällt und aus letzterem und Ammoniak wieder zurückgebildet wird. Beim Erhitzen von Natrium und Natriumamid auf 300 bis 400° entsteht schliefslich eine dunkelblaue, beinahe schwarze Masse, welche beim Abkühlen grau und trübe, beim Erhitzen aber wieder schön blau wird. Jedoch liegt auch in dieser Substanz nicht Dinatriumamid vor. Denn weder entweicht bei ihrer Bildung aus Natrium und

Natriumamid Wasserstoff, noch auch wird Natrium in der zur Imidbildung erforderlichen Menge gelöst. Beim Erhitzen im Vacuum auf etwa 300° destillirt die Masse unzersetzt als eine prachtvoll blaue Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einem grauen Product erstarrt. Vielleicht ist dasselbe analog dem Natriumammonium $(NaNH_3)_2$ von Joannis[1]), welches sich als tiefblaue Flüssigkeit beim Auflösen von Natrium in flüssigem Ammoniak bildet. Ammoniakgas wirkt auf Natriumoxyd beim Erhitzen unter heftiger Reaction und Entzündung ein; es entsteht jedoch auch hier nicht Dinatriumamid, sondern lediglich ein Gemisch von Natriumamid und Natriumhydroxyd. — *Kaliumamid.* Das Präparat wurde in derselben Weise wie das Natriumamid dargestellt und analysirt und die von den früheren Autoren aufgestellte Formel KNH_2 bestätigt gefunden. Wenn es in einer silbernen Retorte dargestellt ist, so ist es nicht dunkelolivgrün oder braun, sondern weifs und von wachsähnlichem Ansehen; beim Erhitzen schmilzt es zu einer beinahe farblosen, schwach grünstichigen Flüssigkeit, welche bei höherem Erhitzen, wie beim Natriumamid, dunkler wird. Ueberhaupt sind die Amide des Kaliums und Natriums einander sehr ähnlich. Kaliumamid schmilzt bei 270 bis 272°, nachdem es einige Grade vorher erweicht ist. Es wird in verschiedenen Formen, als Krystalle, Stücke, als federartiges Sublimat oder als feines, weifses Pulver erhalten. In feuchter Luft zersetzt es sich schnell unter Bildung von Kaliumhydroxyd und Ammoniak; ebenso wird es von Kohlendioxyd zerlegt. Die Versuche über die Existenz des *Kaliumnitrids* führten zu gleich negativen Ergebnissen, wie beim Natrium. Die entgegengesetzten Angaben von Gay Lussac und Thénard, sowie von Davy, welche in die Lehrbücher Eingang gefunden haben, finden darin ihre Erklärung, dafs die genannten Forscher ihre Versuche über die Zersetzung des Kaliumamids durch Hitze in Gefäfsen aus Glas oder Porcellan ausführten. Wie Verfasser zeigt, wirkt Kaliumamid auf diese schon bei etwa 350° energisch ein unter Bildung von Silicaten und Aluminaten, während Ammoniak in Mengen entweicht; bei höherer Temperatur sind dem Ammoniak auch Wasserstoff und Stickstoff beigemengt. Wird das Kaliumamid dagegen in einem silbernen Gefäfs erhitzt, durch welches es nicht zersetzt wird, so erweist es sich selbst bei Dunkelrothgluth als eine verhältnifsmäfsig beständige Substanz; es schmilzt bei etwa 350° ohne jede Gasentwickelung zu einer

[1]) JB. f. 1892, S. 139—140.

grünlichblauen, durchsichtigen Flüssigkeit, welche bei 400° zu sieden beginnt. In einem Wasserstoffstrom kann das Amid bei einer Temperatur zwischen 400 bis 500° ohne Zersetzung destillirt werden; es condensirt sich zu einer blaugrünen Flüssigkeit, welche beim Abkühlen zu einer weifsen Masse erstarrt. Bei voller Rothgluth siedet das Amid heftig unter theilweisem Zerfall in seine Elemente. Der Rückstand erstarrt beim Erkalten zu einer farblosen, glasigen Masse, welche indessen nur aus Kaliumamid besteht. In keinem Falle wurde eine unschmelzbare schwarze Masse erhalten, wie dies die früheren Beobachter angeben. Die Bildung dieser schwarzen Masse dürfte auf eine nicht genügende Reinigung des Kaliums von organischen Verunreinigungen zurückzuführen sein. — Kaliumamid wirkt auf Kaliumoxyd nicht ein, vielmehr kann es von diesem wieder unverändert abdestillirt werden. Da auch durch Einwirkung von Stickstoff auf Kalium bei hoher Temperatur Kaliumnitrid nicht gebildet wird, so darf angenommen werden, dafs diese Verbindung nicht existirt. Beim Erhitzen von Kalium mit Kaliumamid bildet sich ein prachtvoll tiefblau gefärbtes Product, welches jedoch aus gleichen Gründen wie beim Natrium nicht als Dikaliumamid zu betrachten ist. *Lithiumamid.* Lithium wird schon bei schwachem Erhitzen von Ammoniakgas lebhaft angegriffen, indem es unter Glüherscheinung mächtig aufschwillt und fast nur reiner Wasserstoff entweicht; zur völligen Umwandlung in das Amid ist es indessen nöthig, schliefslich auf 400° zu erhitzen, wobei das Amid geschmolzen erhalten wird. Lithiumamid bildet lange, durchscheinende, farblose Nadeln, welche geschmolzen einen leichten, grünlichen Schimmer haben, beim Abkühlen jedoch wieder zu einer weifsen Masse erstarren. Aufser durch seine ausgezeichnete Krystallisationsfähigkeit unterscheidet sich das Lithiumamid von den beiden vorhergehenden auch durch den höheren Schmelzpunkt, welcher zwischen 380 bis 400° liegt, sowie durch die geringere Reactionsfähigkeit gegen Wasser, Salzsäure und Alkohol. Während die Amide des Natriums und des Kaliums von diesen heftig zersetzt werden, vollzieht sich ihre Einwirkung auf Lithiumamid nur allmählich unter Entwickelung von Ammoniak. Beim Erhitzen in einem silbernen Gefäfs selbst auf volle Rothgluth erleidet es nur geringe Zersetzung, während ein Theil sich unzersetzt verflüchtigt. — Bei allen vorhergehenden Versuchen war beobachtet worden, dafs, wie bereits erwähnt, Glas sehr heftig von den Amiden angegriffen wird. Zur Vervollständigung hat Verfasser nach dieser Richtung noch einige Experimente angestellt. Kalk kann mit den Amiden des Kaliums und

Natriums selbst auf 450° erhitzt werden, ohne einzuwirken. Beim Erhitzen mit Kieselsäure dagegen tritt Reaction ein unter Abspaltung von Ammoniak; über 400° treten noch Wasserstoff und Stickstoff auf. Der Rückstand besteht aus einem Gemisch von Silicat und Siliciumnitrid. Das Nitrid ist ein amorphes, braunes Pulver, welches erst beim Schmelzen mit Kali in Silicat und Ammoniak umgewandelt wird. In gleicher Weise wird unter Bildung von Wasser, Ammoniak, sowie von kleinen Mengen Stickstoff und Wasserstoff aus Borsäureanhydrid und Natriumamid Natriumborat und Borstickstoff erhalten. Mit Kohlendioxyd entsteht im Wesentlichen das Natriumsalz des Cyanamids, mit Kohlenoxyd Cyannatrium, wie dies bereits von Beilstein und Günther angegeben worden ist. Bei schwachem Erwärmen mit Nitrosylchlorid wird Kaliumamid unter heftiger Reaction in Chlorkalium, Stickstoff und Wasser zersetzt; in der Kälte wirkt das Gas nicht ein. Versuche, aus den Amiden und Halogenalkylen zu organischen Basen zu gelangen, ergaben, trotzdem die Bedingungen vielfach geändert wurden, stets nur sehr geringe Mengen der gesuchten Verbindungen. Mit Nitrobenzol entsteht beim Erwärmen unter complicirter Reaction Phenylisocyanid. Im Allgemeinen wirken organische Verbindungen heftig ein; aber die Reaction verläuft meist nicht einfach; tritt hierbei Verkohlung ein, so ist unter den Reactionsproducten Cyankalium oder Cyannatrium enthalten. *Kp.*

A. Joannis. Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf Kalium- und Natriumammonium [1]). — Phosphorwasserstoff wird von Kaliumammonium, welches in flüssigem Ammoniak gelöst ist, allmählich absorbirt, indem sich gleichzeitig Wasserstoff entwickelt. Schliefslich entsteht eine das Licht, wie Schwefelkohlenstoff, stark brechende Flüssigkeit. Beim Entweichen des Ammoniaks scheiden sich feine, weifse Nadeln von der Zusammensetzung PH_2K ab, welche dem *Kaliumamid* NH_2K analog sind und als *Kaliumphosphid* bezeichnet werden. Die Lösung von Natriumammonium in flüssigem Ammoniak verhält sich dem Phosphorwasserstoff gegenüber ganz ähnlich; auch hier entsteht eine das Licht stark brechende Flüssigkeit. Jedoch erhält man beim Entweichen des Ammoniaks bei 0° keine Krystalle, dagegen gesteht die ursprüngliche Lösung bei starker Abkühlung zu einer festen Masse. Erwärmt man den nach dem Entweichen des Ammoniaks verbliebenen flüssigen Rückstand schliefslich auf 65 bis 69°, so erhält man eine feste, weifse Masse von *Natriumphosphid*. Durch Einwirkung von Wasser

[1]) Compt. rend. **119**, 557—559.

sowohl, wie durch Erhitzen werden diese Verbindungen unter Entwickelung von Phosphorwasserstoff zersetzt. *Kp.*

Spencer Umfreville Pickering. Die Dichten von Kalium- und Natriumhydroxydlösungen [1]). — Es ist bemerkenswerth, dafs es keine neueren und exacten Dichtebestimmungen der Lösungen von Kalium- und Natriumhydroxyd giebt. Die Tabellen, welche in den gebräuchlichen Handbüchern wiedergegeben werden, beruhen auf Bestimmungen von Tünnermann aus dem Jahre 1827 und weisen Fehler bis zu einer Einheit in der zweiten Decimale auf. Auch die Bestimmungen von Berthelot, Dalton und Richter machen auf Genauigkeit keinen Anspruch. — Das bei den zahlreichen Bestimmungen des Verfassers angewandte Aetznatron wurde aus Natrium hergestellt, das Aetzkali durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Die Lösungen wurden 12 bis 24 Stunden vor der Bestimmung bereitet, der Gehalt der concentrirten Lösungen durch Titration ermittelt und daraus die minder concentrirten Lösungen durch Verdünnen erhalten. Dieselbe Lösung wurde niemals zweimal benutzt. Die Temperatur war in allen Fällen $15^0 \pm 0{,}01$. Verfasser berechnete den mittleren Fehler bei den Natriumhydroxydbestimmungen auf Grund der graphischen Methode [2]) zu 0,00000631 und ermittelte nach derselben Methode die Knickpunkte der Dichtecurven von Natronlauge. Er findet solche bei Gehalten 42,6, 38,77, 35,0, 29,4, 24,05, 20,0, 12,1 und 3 bis 4 Proc. NaOH, welche den Hydraten $NaOH . 3^1/_9$ oder $3 H_2O$, $NaOH . 3{,}5 H_2O$, $NaOH . 4 H_2O$, $NaOH . 5 H_2O$, $NaOH . 7 H_2O$, $NaOH . 9 H_2O$, $NaOH . 16 H_2O$ und $NaOH . 53 H_2O$ entsprechen würden. Die Hydrate mit $3^1/_9$ bis $7 H_2O$ hat Verfasser früher [3]) isolirt und sowohl diese, als auch die anderen durch Knickpunkte in der Gefrierpunktscurve nachgewiesen. Die Ergebnisse der Kaliumhydroxydbestimmungen waren dem Verfasser weniger interessant als die vorigen. Es wurden vier Knickpunkte in der Dichtecurve aufgefunden, welche jedoch nur wenig hervortreten. Sie liegen bei Gehalten 43,2, 35,4, 19,0, 8,0 Proc. KOH und entsprechen den Hydraten $KOH . 4{,}05 H_2O$, $KOH . 5{,}68 H_2O$, $KOH . 13 H_2O$ und $KOH . 36 H_2O$. Das Hydrat mit 4 Mol. Wasser stimmt mit dem vom Verfasser kürzlich [4]) aufgefundenen Tetrahydrat überein. Die Ergebnisse der Arbeit sind in zahlreichen Tabellen zusammengestellt worden; von diesen seien nur die beiden folgenden hier mitgetheilt.

---

[1]) Phil. Mag. 37, 359—375. — [2]) JB. f. 1891, S. 194; f. 1892, S. 223. — [3]) JB. f. 1893, S. 84. — [4]) Daselbst.

Specifisches Gewicht von Natronlauge bei 15°.

Procent NaOH	Spec. Gewicht	Procent NaOH	Spec. Gewicht	Procent NaOH	Spec. Gewicht
0	0,999188	17	1,188707	34	1,373453
1	1,010611	18	1,199783	35	1,383815
2	1,021920	19	1,210861	36	1,394092
3	1,033109	20	1,221933	37	1,404279
4	1,044317	21	1,233062	38	1,414363
5	1,055463	22	1,244119	39	1,424353
6	1,066602	23	1,255134	40	1,434299
7	1,077733	24	1,266092	41	1,444161
8	1,088856	25	1,277063	42	1,453929
9	1,099969	26	1,287990	43	1,463623
10	1,111069	27	1,298877	44	1,473249
11	1,122165	28	1,309708	45	1,482850
12	1,133250	29	1,320496	46	1,492406
13	1,144353	30	1,331213	47	1,501927
14	1,155450	31	1,341879	48	1,511412
15	1,166538	32	1,352472	49	1,520868
16	1,177619	33	1,362991	50	1,530282

Specifisches Gewicht von Kalilauge bei 15°.

Procente KOH	Spec. Gewicht	Procente KOH	Spec. Gewicht	Procente KOH	Spec. Gewicht
0	0,99918	18	1,16875	36	1,35485
1	1,00834	19	1,17855	37	1,36586
2	1.01752	20	1,18839	38	1,37686
3	1,02671	21	1,19837	39	1.38793
4	1,03593	22	1,20834	40	1.39906
5	1,04517	23	1,21838	41	1,41025
6	1.05443	24	1,22849	42	1,42150
7	1,06371	25	1,23866	43	1.43289
8	1,07302	26	1,24888	44	1,44429
9	1,08240	27	1.25918	45	1.45577
10	1,09183	28	1,26954	46	1,46733
11	1.10127	29	1,27997	47	1,47896
12	1,11076	30	1,29046	48	1,49067
13	1,12031	31	1,30102	49	1.50245
14	1.12991	32	1,31166	50	1,51430
15	1,13955	33	1,32236	51	1,52622
16	1.14925	34	1.33313	52	1,53822
17	1.15898	35	1.34396		

Kp.

Felix Oettel. Studien über die elektrolytische Bildung von unterchlorigsauren und chlorsauren Salzen[1]). — Die Versuche wurden angestellt, um die Wirkung der Stromdichte auf die Stromausbeute kennen zu lernen. Da zur Bildung von Hypochlorit sowohl, wie von Chlorat jedesmal ebenso viele Moleküle Alkali, wie Chlor in Reaction treten, dasselbe Verhältnifs aber auch bei der Elektrolyse wässeriger Chlorkaliumlösungen entsteht, so wurde, um die günstigsten Bedingungen für die Bildung der genannten Salze zu treffen, ohne Benutzung einer Membran gearbeitet. Häufsermann und Naschold[2]) haben bei ihren analogen Versuchen eine solche angewendet; ihre Arbeit ergänzt mithin die vorliegende nach dieser Richtung. Verfasser weist zunächst auf die Vortheile hin, welche bei diesen und ähnlichen elektrolytischen Untersuchungen die Gasanalyse bietet. Er schaltet in den Hauptstrom ein Knallgasvoltameter ein und vergleicht die Volumina der Gase, welche sich zu gleicher Zeit aus dem Voltmeter und der Versuchszelle entwickeln. Auf diese Weise gelingt es, den Verlauf der Vorgänge kennen zu lernen, welche sich an jeder der beiden Elektroden abspielen. In der gleichen Zeit sollten sich sowohl aus dem Voltameter, wie bei der Elektrolyse von Chlorkaliumlösung gleiche Volumina Wasserstoff entwickeln; wird im letzteren Falle weniger Wasserstoff abgeschieden, so ist an der Kathode ein Reductionsprocefs vor sich gegangen, dessen Betrag aus der Wasserstoffdifferenz zu berechnen ist. Andererseits stellen die Mengen Chlor, welche zu Beginn der Elektrolyse auftreten, einen Stromverlust dar, welchen Verfasser mit „unbenutzt" bezeichnet. Ein zweiter Stromverlust entsteht im Verlauf der Elektrolyse durch den an der Anode entweichenden Sauerstoff, welcher der elektrolytischen Zersetzung von bereits gebildetem Hypochlorit entstammt und mit „Wasserzersetzung" bezeichnet wird, da gleichzeitig Wasserstoff auftritt. Um die verschiedenen Stromwirkungen kennen zu lernen, ist es nur nöthig, das aus der Versuchszelle entwickelte Gas zu analysiren und das gleichzeitig im Voltameter gebildete Knallgas zu messen. An einem Beispiel werden die auf die verschiedenen Reactionen entfallenden Stromantheile berechnet. Werden die zu verschiedenen Zeiten erhaltenen Stromausbeuten in ein Coordinatensystem eingetragen, so ergiebt sich vermittelst der erhaltenen Curve in einfacher Weise die mittlere Stromausbeute während der ganzen Versuchsdauer. Die-

---

[1]) Zeitschr. Elektrotechn. u. Elektrochem. 1894, S. 354—361. — [2]) Vgl. das folgende Referat.

selbe erhält man auch, wenn man in den Stromkreis noch ein Kupfervoltameter einfügt und das Gewicht des abgeschiedenen Kupfers, sowie die Gesammtmenge des wirksamen Chlors durch Titration ermittelt. Der Gehalt der Versuchslösung an entstandenem Hypochlorit und Chlorat wurde am Ende des Versuchs festgestellt; die unterchlorige Säure wurde jodometrisch, das gesammte wirksame Chlor durch Eisenvitriol und Bichromat bestimmt; die Chlorsäure ergab sich aus der Differenz dieser beiden Werthe. Die Versuchsanordnung war so getroffen, dafs in einen Stromkreis hinter einander ein Kupfervoltameter, ein Knallgasvoltameter und die Versuchszelle nebst Ampèremeter und Widerstand geschaltet waren. Das Knallgasvoltameter war mit Natronlauge 1:7 gefüllt, besafs als Elektroden zwei concentrische Cylinder aus Nickelblech und hat sich ausgezeichnet bewährt. Die Versuchszelle bestand aus einem Standcylinder, welcher durch eine mit Flanschen und Bolzen aufgeprefste Gummiplatte verschlossen wurde. Durch die Platte waren die Elektroden, Platinbleche oder -drähte, ferner ein capillar endendes Gasableitungsrohr, sowie ein auf den Boden des Cylinders ragendes Glasrohr eingeführt. Letzteres, für gewöhnlich geschlossen, diente zum Füllen und Entleeren des Apparates. Die Stromstärke betrug 1 bis 1,2 Amp., die Versuchsdauer zwei Stunden. I. *Bildung von Hypochloriten.* Da bei der Elektrolyse wässeriger Chlorkaliumlösungen wesentlich in der Kälte Hypochlorit entstehen soll, so wurde bei Zimmertemperatur gearbeitet. Es entstand jedoch in allen Fällen neben dem Hypochlorit auch chlorsaures Salz; auch erscheint es dem Verfasser nach den bei einigen Versuchen beobachteten Differenzen zwischen der thatsächlichen und der berechneten Stromausbeute nicht unmöglich, dafs in geringer Menge auch noch überchlorsaures Salz entsteht. Bei der Elektrolyse einer neutralen 20 proc. Chlorkaliumlösung entwich freies Chlor nur in den ersten Minuten des Versuchs, die mittlere Stromausbeute betrug 43,7 Proc.; jedoch fällt die Ausbeute ziemlich rasch, um einem constanten Werth von etwa 20 Proc. zuzustreben. Bei Zusatz von Salzsäure entwich so lange Chlor, bis die Säure zersetzt war; bei Gegenwart von freiem Alkali wurde ein bedeutender Stromverlust durch Reduction des bereits gebildeten Hypochlorits an der Kathode herbeigeführt. Wird die Stromdichte an der Kathode erhöht, so steigt die Stromausbeute; jedoch verursacht die niedrige Stromdichte an der Anode lebhafte Sauerstoffentwickelung in Folge der Elektrolyse des Hypochlorits. Um beide Uebelstände zu vermeiden, müssen demnach die *Stromdichten an beiden Elektroden möglichst hoch* genommen werden.

Auf diese Weise wurde eine mittlere Stromausbeute von 54,9 Proc. erzielt; auch hier fiel jedoch die Ausbeute ziemlich rasch auf einen constanten Werth von etwa 30 Proc. Da somit auch unter diesen günstigsten Bedingungen namhafte Mengen des gebildeten Hypochlorits vom Strome wieder reducirt werden, so folgt, dafs man hochhaltige Hypochloritlaugen elektrolytisch nicht erzeugen kann. Verfasser erhielt als höchst erreichbare Concentration 12,7 g bleichendes Chlor in 1 Liter Lauge. II. *Bildung von Chloraten.* Durch einen besonderen Versuch wurde festgestellt, dafs sich bereits entstandenes Kaliumchlorat an den elektrolytischen Vorgängen nicht betheiligt und dafs der anodisch auftretende Sauerstoff einzig und allein der Elektrolyse des Hypochlorits entstammt. Verfasser erwartete von einem Arbeiten in der Wärme eine wesentliche Steigerung der Stromausbeute in der Annahme, dafs Kaliumhypochlorit in der Wärme in Kaliumchlorat und Chlorkalium übergeht. Die Versuche bestätigten indessen die Erwartung nicht, sie lieferten im Allgemeinen dieselben Ergebnisse, wie die Versuche bei Zimmertemperatur. Die Ursache konnte darin liegen, dafs Kaliumchlorat vom Strome in der Wärme reducirt wird. Im Gegensatz hierzu konnte festgestellt werden, dafs Kaliumchlorat gegen die Reductionswirkungen des Stromes, sowie überhaupt gegen Reductionsmittel in alkalischer Lösung sehr beständig ist. Es wird nur leicht in saurer Lösung, z. B. in essigsaurer durch Zink oder Magnesium, reducirt. Ferner ergaben Versuche, dafs Kaliumchlorat durch Umwandlung von Hypochlorit unter gleichzeitiger Bildung von Chlorkalium nur in verschwindend geringem Mafse gebildet wird, dafs vielmehr das Kaliumchlorat durch Einwirkung von Chlor auf das Hypochlorit entsteht. Verfasser nimmt bei der elektrolytischen Bildung von Chloraten aus neutralen Chloridlösungen die durch die folgenden Gleichungen ausgedrückten Reactionen an:

$$2\,KOH + Cl_2 = KCl + KClO + H_2O,$$
$$KClO + 4\,Cl + 2\,H_2O = KClO_3 + 4\,HCl,$$
$$HCl + KClO = KCl + HClO,$$
$$HCl + HClO = Cl_2 + H_2O.$$

Die Bildung des Chlorats erfolgt also nur bei Gegenwart von überschüssigem Chlor; dieses wird zum Theil durch den Procefs regenerirt. Um eine möglichst hohe Ausbeute an Chlorat zu erzielen, ist demnach dafür zu sorgen, dafs einerseits das entstandene Hypochlorit an der Kathode durch Reduction nicht wieder zerstört werde, und dafs andererseits an die Anode nicht eher neues Aetzkali trete, bis das vorhandene Hypochlorit in Chlorat übergeführt

ist. Obgleich es zunächst den Anschein hat, als ob diesen Bedingungen nur durch Anwendung einer Membran genügt werden könne, ist Verfasser dennoch in der Lage, einige Zahlen aus einer noch unfertigen Versuchsreihe mitzutheilen, welche erkennen lassen, dafs es auch ohne Anwendung einer Membran gelingt, die Stromausbeuten ganz erheblich zu steigern. Für die Technik ist die Anwendung einer Membran mit gleichzeitigem geregeltem Transport des an der Kathode erzeugten Aetzkalis in die Anodenkammer am einfachsten. Als Anodenmaterial dürfte wohl nur Platin zur Anwendung kommen. Den Schlufs der Abhandlung bilden Betrachtungen über die Aussichten des elektrolytischen Kaliumchloratverfahrens im Grofsbetriebe. *Kp.*

C. Häufsermann und Wilh. Naschold. Ueber die Herstellung von Kaliumchlorat auf elektrolytischem Wege [1]). — Das bei der Elektrolyse wässeriger Chlorkaliumlösungen auftretende Hypochlorit und Chlorat verdankt seine Entstehung einer secundären Reaction, der Einwirkung des elektrolytisch gebildeten Chlors auf das aus dem Kathoden- in den Anodenraum diffundirte Aetzkali. Verfasser theilen die Ergebnisse ihrer Versuche mit, welche sie zur Ermittelung der für die Chloratbildung günstigsten Bedingungen angestellt haben. Der benutzte Apparat bestand aus einem Kasten aus Eisenblech, welcher zugleich als Kathode diente, während der Anodenraum durch eine Pukall'sche Zelle mit einer Anode aus Retortengraphit oder Platin gebildet wurde. Die Stromstärke betrug 5 Amp. und die Dauer der einzelnen Versuche drei Stunden. Durch Einsetzen des Apparates in ein Wasserbad konnte die Temperatur regulirt und bis auf 85° gesteigert werden. Nach beendetem Versuch wurde in der Kathodenflüssigkeit der Gehalt an Alkali und Gesammtchlor, in der Anodenflüssigkeit der Gehalt an diesem und an Chlorat, letzterer durch Reduction der gekochten und verdünnten Flüssigkeit mit Ferrosulfat und Titration des überschüssigen Eisensalzes, bestimmt. Durch die erste Versuchsreihe, bei welcher bei gewöhnlicher Temperatur, sowie mit einer Stromdichte von 0,024 bis 0,033 Amp. pro Quadratcentimeter und einer Badspannung von 4 bis 5 Volt unter wechselnden Bedingungen gearbeitet wurde, ergab sich, dafs die beste Ausbeute an Chlorat erzielt wird, wenn die Anodenflüssigkeit immer schwach alkalisch gehalten wird. Die weiteren Versuche zeigten dann, dafs die Erhöhung der Concentration des Elektrolyten, sowie der Temperatur eine beträchtliche

[1]) Chemikerzeit. 18, 857—858.

Verminderung der Badspannung und damit eine Steigerung der Stromausbeute herbeiführt. Bei der Herstellung von Kaliumchlorat im Grofsen wird man daher eine concentrirte Chlorkaliumlösung bei etwa 80° der Elektrolyse unterwerfen müssen. Als Anode eignet sich Platin am besten; doch wird man auch an eine Verwendung von Blei oder Bleisuperoxyd denken können, da die Anodenflüssigkeit immer alkalisch gehalten werden mufs. Die Abscheidung des Chlorats aus der Anodenflüssigkeit gelingt leicht durch Eindampfen derselben und Waschen des auskrystallisirten Salzes zur Entfernung des Chlorkaliums. Abgesehen von Erwägungen finanzieller Natur hängt die Frage nach der fabrikmäfsigen Gewinnung von Chlorat auf elektrolytischem Wege ganz wesentlich von der Möglichkeit ab, ob ein chlor- und alkalibeständiges Diaphragma von geringem Widerstande zu beschaffen sein wird. Die Darstellung von Natriumchlorat gelingt unter den nämlichen Bedingungen, wie die des Kaliumchlorats. *Kp.*

Désiré Korda. Die Fabrikation von Kaliumchlorat[1]. — Nach einleitenden allgemeinen Bemerkungen über die Bedeutung des elektrischen Stromes für die chemische Industrie namentlich dann, wenn genügende und gelegene Wasserkräfte zur billigen Erzeugung der elektrischen Kraft zur Verfügung stehen, beschreibt Verfasser eine Fabrik zur Darstellung von Kaliumchlorat, welche von der Société d'Electrochimie de Paris et de Lausanne in Vallorbes in der Schweiz in der Nähe von Pontarlier an den Fällen der Orbe erbaut wurde. Dieselbe ist seit 1890 im Betriebe und verfügt über eine Wasserkraft von 3000 Pferdestärken. Ein besonderer Vortheil bei der Anwendung des elektrischen Stromes zur Darstellung von Kaliumchlorat besteht darin, dafs man aufser Chlorkalium keiner anderen Materialien bedarf, während deren bei dem gewöhnlichen chemischen Verfahren eine ganze Anzahl — Kochsalz, Schwefelsäure, Braunstein, Kalk, Chlorkalium — erforderlich sind, und die Nothwendigkeit, die Zwischenproducte zu verwerthen, noch hinzukommt. Gearbeitet wird nach dem Verfahren von Gall und Montlaur, welches sich auf die alten Versuche von Kolbe stützt. Die Zersetzung der concentrirten Chlorkaliumlösung wird in einer Zelle mit Diaphragma vorgenommen. Letzteres ist nöthig wegen der Bildung von Wasserstoff, welcher sonst die an der Anode entstehende Chlorsäure reduciren würde. Während der Elektrolyse circulirt die Flüssigkeit in der Richtung von der negativen zur positiven Elektrode; die elektrolysirte Lösung

[1] Monit. scientif. 42, II, 502—503.

wird auf 45 bis 55° erwärmt, um etwa gebildetes Hypochlorit in Chlorat umzuwandeln. Die Kathode besteht aus Eisen oder Nickel, die Anode aus Platin oder aus einer Legirung von Platin mit 10 Proc. Iridium; die Stromstärke beträgt 50 Amp. pro Quadratdecimeter Elektrodenfläche. Das entstandene Kaliumchlorat krystallisirt, da es sehr schwer löslich ist, aus der Lösung aus und setzt sich ab, so dafs es leicht entfernt werden kann. Die Fabrik arbeitete ursprünglich mit 10 Dynamomaschinen, welche mit den Turbinen zu je 160 Pferdekräften direct gekuppelt sind. Später kamen noch zwei Turbinen von je 700 Pferdekräften hinzu, welche ebenfalls die Dynamomaschinen von entsprechender Stärke unmittelbar antreiben. *Kp.*

J. W. Retgers. Ueber Kaliumnatriumchlorat [1]). — Der zwischen Kalium- und Natriumsalzen bestehende chemische Contrast macht einerseits eine Isomorphie zwischen beiden unmöglich und giebt andererseits oft, wie bei den Sulfaten, den Carbonaten, den Tartraten u. s. f., Veranlassung zur Bildung von Doppelsalzen. Nach Verfassers Ansicht bilden *Kalium*- und *Natriumchlorat* ein ebensolches Doppelsalz. Kaliumchlorat schmilzt bei 359°, Natriumchlorat bei 248°, ein molekulares Gemisch beider bei 231°. Während ferner das geschmolzene Natriumchlorat als eine glasige, mit Sprüngen durchzogene isotrope Masse und das Kaliumchlorat in *schuppigen*, doppeltbrechenden Aggregaten erstarrt, bildet das molekulare Gemisch lamellare Aggregate von schmalen, länglichen Tafeln oder flachen Nadeln, welche Doppelbrechung zeigen und wahrscheinlich dem monoklinen System angehören. Hiernach nimmt Verfasser in dem molekularen Gemisch ein Doppelsalz von *Kaliumnatriumchlorat*, $KNaCl_2O_6$, an. Dasselbe wird durch Wasser zersetzt, indem sich beim Befeuchten mit einem Tropfen Wasser die klare Schmelze sofort trübt. Aus der wässerigen Lösung der Schmelze krystallisiren die einfachen Chlorate aus. Die Schmelzen dieser bleiben nach dem Benetzen mit Wasser dagegen vollkommen klar. *Kp.*

Ronde. Kalium jodatum [2]). — Verfasser beklagt es, dafs nur noch so wenige Präparate in den Laboratorien der Apotheken dargestellt werden; auch *Jodkalium* werde nur noch fabrikmäfsig gewonnen, obwohl sich seine Darstellung lohne, wenn das Rohjod aus erster Hand bezogen werde. Zur Herstellung des *Jodkaliums* wird die Eisenmethode empfohlen, welche mit allen Einzelheiten beschrieben wird. Gründlich gereinigte Eisenspäne werden mit

---

[1]) Zeitschr. Kryst. 24, 127—129. — [2]) Pharm. Zeitg. 39, 413—414.

Wasser übergossen und durch allmähliches Eintragen von Jod in Eisenjodür übergeführt. Nach vollendeter Operation wird die entstandene Lösung in eine solche von Kaliumbicarbonat eingetragen und für eine möglichst genaue Neutralisation gesorgt. Sodann wird von dem gebildeten Eisenschlamm durch Spitzbeutel abfiltrirt und gut nachgewaschen. In dem Filtrat werden durch Einleiten von Schwefelwasserstoff etwa anwesende fremde Metalle gefällt, jodsaures Kalium reducirt und meist vorhandener Farbstoff zerstört. Danach wird das Filtrat vom Schwefelwasserstoffniederschlag eingedampft, erforderlichen Falles mit Kaliumcarbonat oder Jodwasserstoffsäure neutralisirt und nunmehr bis zur Bildung einer Krystallhaut abgedampft. Das auskrystallisirte Salz wird gesammelt, mit Wasser abgespült und darauf sorgfältig getrocknet, da schon ein geringer Gehalt an Feuchtigkeit die Haltbarkeit des Salzes beeinträchtigt. Es empfiehlt sich daher, das Trocknen bei 120 bis 150° vorzunehmen. Schliefslich bringt Verfasser eine Aenderung derjenigen Vorschriften der Pharm. Germ. III in Anregung, welche sich auf die Prüfung der Alkalität des Jodkaliums und den Nachweis der Anwesenheit von Kaliumjodat beziehen. *Kp.*

Charles O. Curtman. Ueber die Beschaffenheit des Kaliumjodids Marke U. S. P.[1]). — Verfasser fand bei der Untersuchung der genannten Proben von Kaliumjodid nach den Vorschriften der Pharmakopöe der Vereinigten Staaten (U. S. P.) verschiedene Mängel des Präparates, wie einen Gehalt an Jodat, an Natrium, Schwefelsäure, Salpetersäure, Chlor u. s. f. Den Jodgehalt ermittelte Verfasser durch Titration mit einer $^1/_{100}$-Normallösung von Thalliumchlorür, welche der Jodkaliumlösung so lange zugesetzt wurde, bis auf weiteres Zufügen ein neuer Niederschlag nicht mehr entstand. Alsdann wurde durch Tüpfeln mit Natriumpalladiumchlorür zu Ende titrirt. Zu diesem Zwecke wurde auf einer Milchglasplatte mit einer 10 proc. Lösung von Natriumpalladiumchlorür ein Strich gezogen und dieser nach dem Trocknen an dem einen Ende mit einer gesättigten Lösung von Thalliumjodür, an dem anderen Ende mit der zu prüfenden Lösung befeuchtet. Trat an beiden Enden die Schwärzung in gleicher Stärke auf, so wurde die Titration als beendet betrachtet. Die Werthe, welche Verfasser und Andere erhielten, wichen nur um ein Geringes von denen nach dem Mohr'schen Titrirverfahren ab. *Kp.*

Société Waché, Locoge u. Cie. Raffinirverfahren für Rüben-

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 16, 678—682.

potasche[1]). — Das Raffinirverfahren besteht darin, dafs man das Rohmaterial mit einer gesättigten Lösung von Kaliumsulfat (bei 25 bis 30°) oder Chlorkalium (in der Wärme) auslaugt, je nachdem unter den im Rohmaterial enthaltenen Salzen entweder das eine oder andere dieser Salze vorherrscht, wodurch man im Wesentlichen eine Lösung der Alkalicarbonate und -chloride, anderentheils einen festen, aus dem Unlöslichen und den Sulfaten gebildeten Rückstand erhält. Die so erhaltene Lösung wird dann entweder auf reine Potasche oder kaustisches Kali weiter verarbeitet, während der kaliumsulfathaltige Rückstand durch Auslaugen für die Herstellung der für den Hauptprocefs benöthigten Kaliumsulfatlösung Verwendung finden kann. *Op.*

Rubidium, Cäsium, Thallium.

Hugo Erdmann. Die Salze des Rubidiums und ihre Bedeutung für die Pharmacie[2]). — Nach ausführlichen allgemeinen Darlegungen über das Vorkommen, die Reindarstellung und die Analyse der Rubidiumverbindungen namentlich auch mit Hülfe des Spectralapparates, wobei Verfasser den Ausführungen von Muthmann[3]) entgegentritt, wird eine Anzahl von Salzen des Rubidiums beschrieben. *Rubidiumdisulfat*, $RbHSO_4$, entsteht durch Abrauchen eines von einer flüchtigen Säure sich ableitenden Salzes des Rubidiums mit überschüssiger Schwefelsäure als eine beim Abkühlen strahlig erstarrende Krystallmasse. Bei höherer Temperatur bildet sich *Rubidiumpyrosulfat*, $Rb_2S_2O_7$, eine glasartige Substanz, welche erst bei anhaltendem, starkem Erhitzen unter Entweichen von Schwefelsäureanhydrid in poröses, weifses, neutrales *Rubidiumsulfat* übergeht. Zur Darstellung dieses Salzes wird die heifse Lösung des Rubidiumeisenalauns mit Kalkmilch zerlegt. Die in Lösung gebliebene Menge Kalk wird mit Rubidiumcarbonat gefällt, das Filtrat schliefslich mit Schwefelsäure neutralisirt und zur Krystallisation eingedampft. Aus dem technischen Rubidiumthonerdealaun entsteht so ein mit Kalium verunreinigtes Sulfat, welches sich durch Umkrystallisiren vom Kalium nicht befreien läfst. Rubidiumsulfat ist bei weitem löslicher, als Kaliumsulfat; bei Zimmertemperatur sind in 100 ccm 34,4 g Rubidiumsulfat löslich; bei 10° hatte die gesättigte Lösung das spec. Gew. 1,2978. *Rubidiumthonerdealaun*, $RbAl(SO_4)_2 . 12 H_2O$,

---

[1]) D. R.-P. Nr. 77182. — [2]) Arch. Pharm. 232, 3—36. — [3]) JB. f. 1893, S. 455.

schmilzt bei 105° zu einer zähen Flüssigkeit, die bei weiterem Erhitzen unter Aufblähen in den wasserfreien Alaun übergeht. Das Brechungsvermögen wurde von Le Blanc zu 1,45648 bei 20 bis 23° bestimmt. *Rubidiumeisenalaun*, $RbFe(SO_4)_2 . 12 H_2O$, ist eine der am schönsten krystallisirenden Rubidiumverbindungen und wird in grofsen, schwach amethystfarbenen Octaëdern beim Krystallisiren einer mit der berechneten Menge Ferrisulfatlösung versetzten Rubidiumsulfatlösung erhalten. Da der Rubidiumeisenalaun ein bei weitem beständigerer Körper, als die entsprechende Kaliumverbindung ist, zudem auch durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser gewonnen werden kann, so eignet er sich ganz besonders zur Reinigung des Rubidiums und Trennung desselben vom Kalium. Der Eisenalaun ist in heifsem Wasser viel leichter löslich, als in kaltem; die heifse Lösung ist gelbroth, die kalte hellgelb gefärbt, ein Beweis für die fortschreitende hydrolytische Dissociation des gelösten Salzes bei steigender Temperatur. Brechungsexponent des Alauns $n = 1,48225$ bei 21 bis 22°, $d = 1,9520$, die Molekularrefraction somit = 135,63; der Alaun schmilzt unter bestimmten Bedingungen bei 60°, der entsprechende Kaliumeisenalaun schon bei 33°. *Rubidiumchromalaun*, $RbCr(SO_4)_2 . 12 H_2O$, krystallisirt aus den vermischten concentrirten Lösungen von Rubidiumsulfat und violettem Chromsulfat in violetten Octaëdern, welche in kaltem Wasser schwer, in heifsem leichter löslich sind. Beim Aufkochen färbt sich die Lösung dieses Alauns grün und krystallisirt beim Erkalten nicht mehr. *Rubidiumborfluorid*, $RbBF_4$, entsteht als schwer löslicher, charakteristischer Niederschlag, wenn man eine Rubidiumsulfatlösung mit einer Lösung von Borfluorwasserstoffsäure versetzt und aufkocht. In 100 Thln. Wasser sind bei 20° 0,55 Thle. des Salzes löslich. Das schwerlöslichste Rubidiumsalz ist das *Rubidiumkobaltinitrit*, $Rb_3Co(NO_2)_6 . H_2O$. Zur Darstellung desselben bereitet Verfasser folgendes Reagens: 30 g Kobaltnitrat in 60 ccm Wasser werden mit 50 g Natriumnitrit in 100 ccm Wasser und mit 10 ccm Eisessig gemischt. Bald beginnt eine lebhafte Stickoxydentwickelung und es scheidet sich etwas Kaliumkobaltinitrit ab, von welchem abfiltrirt wird. Mit Hülfe dieses Reagens gelingt es, Rubidium aus ganz verdünnten Lösungen abzuscheiden. Bei 17° bedarf 1 Thl. Rubidiumkobaltinitrit 19800 Thle. Wasser zur Lösung. *Rubidiumcarnallit*, $RbMgCl_3 . 6 H_2O$, scheidet sich als Krystallbrei beim Vermischen einer Lösung von Chlorrubidium mit Chlormagnesium unter Erwärmen ab. Bei Zusatz von Wasser und beim Erwärmen löst sich das Salz auf und krystallisirt beim Er-

kalten in grofsen, glänzenden, rhombischen Säulen. Das Salz ist nicht zerfliefslich und wird im Gegensatze zum Kaliumcarnallit durch Wasser nicht zersetzt, sondern läfst sich ohne Veränderung aus heifsem Wasser umkrystallisiren. Die Salze der Halogensauerstoffsäuren zeichnen sich sämmtlich durch Schwerlöslichkeit aus. In einer wässerigen Lösung von Ueberchlorsäure, die so verdünnt ist, dafs Chlorkalium keinen Niederschlag mehr hervorruft, erzeugt Chlorrubidium noch einen reichlichen, weifsen, krystallinischen Niederschlag. *Rubidiumperchlorat* krystallisirt aus heifsem Wasser in stumpfen Rhomben. Durch Erhitzen von Rubidiumeisenalaun (274 g) mit gebranntem Marmor (100 g) und Salmiak (27 g), so lange noch Ammoniak entweicht, schliefslich auf Rothgluth, erhält man Chlorrubidium, welches man durch Auslaugen, Befreien der Lösung von Schwefelsäure und Kalk durch Barytwasser und Kohlensäure und Eindampfen zur Krystallisation gewinnt. In gleicher Weise entsteht Bromrubidium. Zur Darstellung von *Jodrubidium* empfiehlt Verfasser das ihm und seinem Bruder patentirte Verfahren [1]). Nach dreimaligem Umkrystallisiren des technischen Salzes ist dasselbe kaliumfrei. Analysirt wurde das Salz entweder durch Umsetzung mit Eisenammoniakalaun und Titration des abgeschiedenen Jods oder durch Ueberführung in Chlorrubidium. Specifisches Gewicht der kalt gesättigten Lösung = 1,726, der heifs gesättigten Lösung = 1,9629; specifisches Gewicht des festen Salzes = 3,447; Brechungsexponent $n = 1,6262$; Molekularrefraction gefunden 38,45, berechnet 39,16. Die Leitfähigkeit des Jodrubidiums ist von Wagner bestimmt worden; für $v = 32, 128, 512, 1024$ ist $\mu = 130,6, 137,0, 140,7, 144,3$. Für die Prüfung des Jodrubidiums auf Reinheit werden ausführliche Anweisungen gegeben. *Jodrubidiumquecksilberjodid* entsteht durch Auflösen von Quecksilberjodid in einer warmen Jodrubidiumlösung als glänzende, schwefelgelbe Prismen. Beim Uebergiefsen mit Wasser zersetzt sich das Salz, aus heifsem Alkohol ist es leicht umzukrystallisiren. Durch Einleiten von Chlor in die wässerige Lösung von Jodrubidium wird *Jodrubidiumtetrachlorid*, $RbJCl_4$, in dunkelgelben Tafeln erhalten, welche im Geruch an Jodtrichlorid erinnern und sich beim Erhitzen in dieses und Chlorrubidium zersetzen. Im Uebrigen zeichnet sich das Jodrubidiumtetrachlorid durch Schwerlöslichkeit, Beständigkeit und Krystallisationsfähigkeit vor dem entsprechenden Kaliumsalz aus und ist ein energisches Oxydationsmittel. Die Molekular-

[1]) D. R.-P. Nr. 66286 vom 13. Mai 1892.

refraction ist = 86,04. Ueber die Wirkung und pharmaceutische Verwendung von Jodrubidium ist das Original einzusehen. *Kp.*

N. Békétoff und Scherbatscheff. Neue Darstellungsmethode der Alkalimetalle [1]). — Die von Békétoff früher vorgeschlagene und befolgte Methode zur Darstellung der Alkalimetalle beruhte auf der Reduction der Hydroxyde durch metallisches Aluminium. Die Reaction geht leicht und bei mäfsiger Temperatur von Statten, erlaubt auch gröfsere Mengen der Metalle darzustellen, leidet aber an dem Uebelstande, dafs man gemäfs der Gleichung $4 M.OH + Al_2 = Al_2O_3.M_2O + M_2 + 2 H_2$ nur die Hälfte des Metalls gewinnt, und dafs die Hydrate so überaus hygroskopisch sind. Verfasser haben daher nunmehr eine Methode ausgearbeitet, die Alkalimetalle aus ihren Aluminaten nach dem Vorgange von Cl. Winkler vermittelst metallischen Magnesiums abzuscheiden. Der Vorgang vollzieht sich z. B. nach der Gleichung: $Al_2O_3.K_2O + Mg = Al_2O_3.MgO + K_2$. Zur Darstellung des *Cäsiums* geht man vom Cäsiumalaun aus, dessen Lösung man mittelst Barythydrat zersetzt. Das Filtrat dampft man in einer Silberschale ein, fügt zu der concentrirten Lösung noch ein halbes Molekül Aluminiumhydrat oder auch metallisches Aluminium, dampft zur Trockne und glüht das Gemenge in einer Eisen- oder Nickelschale. Dasselbe ist sehr wenig hygroskopisch. Man mischt es mit einer dem vorhandenen Sauerstoff entsprechenden Menge Magnesium und destillirt es aus einem eisernen Rohre, wobei man das übergehende Cäsium in einer gläsernen Vorlage auffängt. Die geringe Menge Wasser, welche dem Gemenge anhaftet, wird durch das Magnesium zersetzt, wodurch sich — zum Vortheil der Operation — die Destillation in einer Wasserstoffatmosphäre vollzieht. Ebenso wird der ursprünglich im Apparate vorhandene Sauerstoff durch das Magnesium gebunden. Es gelingt nach dieser Methode, das Cäsium in fast quantitativer Ausbeute und in einer Operation mehr als 30 g zu gewinnen. Das specifische Gewicht des *Cäsiums* wurde zu 2,366 gefunden, während es nach Setteler nur 1,88 betragen soll. Setteler hat jedoch mit sehr kleinen Mengen Substanz gearbeitet. Das nach dem neu gefundenen Werthe berechnete Atomvolumen des Cäsiums ist 56, eine Zahl, welche viel wahrscheinlicher ist, als der Werth 75, welcher sich nach Setteler ergiebt, weil dieselbe sich an die Werthe der Atomvolumina von Kalium und Rubidium anschliefst. *Kp.*

---

[1]) Bull. acad. imp. Pétersb. [5] 1, 61—63.

N. Békétoff. Thermochemische Bestimmung der Einwirkung des metallischen Cäsiums und seines wasserfreien Oxyds auf Wasser[1]). — Das Cäsium ist unter den Alkalimetallen das am schwierigsten zu handhabende. Es zersetzt sich heftig mit Wasser und die Reaction verläuft explosionsartig. Am besten gelingen die thermochemischen Bestimmungen, wenn man das Metall in umgebogene Röhren von etwa 3 mm lichter Weite einführt. Die Reaction verläuft dann regelmäfsig und schnell genug, so dafs sich das Metall nicht mit einer schützenden Oxydschicht bedecken kann, welche die Reaction verlangsamen würde. Die Wärmeentwickelung bei der Reaction $Cs + H_2O + aq = CsOH + aq + H$ beträgt im Mittel 51563 Cal. und somit die Bildungswärme eines Moleküls *Cäsiumhydroxyd* 86063 Cal. Diese Wärmemenge ist die höchste von allen, welche bei Alkalimetallen beobachtet wurde. Zur Bestimmung der Bildungswärme des *Cäsiumoxyds* hat Verfasser das Oxyd in einem Apparate dargestellt, welcher einerseits die Bildung von Superoxyd, andererseits die Entstehung von Hydrat verhüten sollte. In einen Kupfertiegel war ein Tiegel aus Silber eingepafst, welcher mit einem silbernen Deckel verschlossen werden konnte. Ueber diesen schlofs sich ein Kupferdeckel, welcher mittelst einer Schraube an den Silberdeckel fest angeprefst wurde. Der Apparat konnte auf Rothgluth erhitzt werden, ohne dafs Verbrennungsgase in das Innere gelangten. Zur Oxydation des Cäsiums wurde der Silbertiegel mit dem Metall beschickt und in einen eigens zu diesem Zwecke hergerichteten Exsiccator gebracht, durch dessen Deckel vermittelst zweier Oeffnungen einerseits ein Silberstäbchen zum Umrühren des flüssigen Metalls, andererseits ein Rohr zur Zuleitung des Sauerstoffs eingeführt waren. Der sorgfältig getrocknete Sauerstoff wurde aus einem graduirten Gasometer vermittelst concentrirter Schwefelsäure verdrängt und das Einleiten unterbrochen, sobald die zur Bildung des Oxyds genau nothwendige Menge verbraucht war. Während des Einleitens wurde der Exsiccator auf einem Sandbade auf 60 bis 90° erwärmt, nach beendeter Oxydation der Silbertiegel schnell mit seinem Deckel versehen, in den Kupfertiegel gebracht und, nachdem auch dieser mit dem Deckel verschlossen war, das Ganze eine halbe Stunde auf 300° und darauf auf Rothgluth erhitzt, wobei man den Deckel etwas lüftete, um den Dampf etwa überschüssigen Metalls entweichen zu lassen. Das erhaltene Oxyd war von dunkler Farbe und hinterliefs beim Auflösen in Wasser

[1]) Bull. acad. imp. Pétersb. 3, 541—544.

einen Rückstand von metallischem Silber und Silberoxyd. Das Cäsiumoxyd hatte den Silbertiegel angegriffen und die Verbindung CsOAg gebildet. Aus dieser wurde das Silber durch Erhitzen mit geringen Mengen Cäsium auf Rothgluth verdrängt und so ein Oxyd erhalten, welches beim Auflösen in Wasser nur Spuren von Silberoxyd neben metallischem Silber hinterliefs. Die calorimetrischen Bestimmungen ergaben unter Berücksichtigung des Silbergehaltes des Präparates für die Lösungswärme des Cäsiumoxyds in Wasser $Cs_2O + H_2O + aq = 2\,CsOH + aq + 72150$ Cal. Hieraus und aus der Bildungswärme von einem Molekül Cäsiumhydroxyd berechnet sich die Bildungswärme von einem Molekül *Cäsiumoxyd* zu 99976 Cal. Dieser Werth ist niedriger, als die Bildungswärme von Natrium und Lithium, aber höher als die von Kalium und Rubidium. Die Hydratationswärme steigt in der Reihe der Alkalimetalle mit dem Atomgewicht; sie beträgt für Lithiumoxyd rund 26000, für Natriumoxyd 55000, für Kaliumoxyd 67000, für Rubidiumoxyd 70000 und für Cäsiumoxyd 72000 Cal. *Kp.*

N. Békétoff. Ueber die Einwirkung von Wasserstoff auf wasserfreies Cäsiumoxyd[1]. — Durch Einwirkung von Wasserstoff auf die wasserfreien Oxyde der Alkalimetalle werden diese, wie Verfasser früher gefunden hat, reducirt, indem die Hälfte des Metalls frei und ein Molekül Hydroxyd gebildet wird. Verfasser bringt diese Reaction in Beziehung zu dem Verhältnifs der Atomgewichte dieser Metalle zu dem Aequivalentgewicht des Sauerstoffs. Mit steigendem Atomgewicht des Metalls mufs sich die Reaction leichter vollziehen. Dies ist in der That der Fall. Von allen Alkalioxyden ist Lithiumoxyd, bei dem das obige Verhältnifs nahezu = 1 ist, das einzige, welches durch Wasserstoff nicht reducirt wird. Für das Lithiumoxyd würde die Reaction endotherm sein, während sie für die anderen Oxyde mehr oder minder exotherm ist. Daher vollzieht sie sich vom Natrium bis zum Rubidium bei immer weniger hohen Temperaturen und erfolgt beim Cäsium schon bei gewöhnlicher Temperatur. Wirft man etwas Oxyd in eine mit Wasserstoff gefüllte Röhre, so erfolgt eine schwache Explosion, und die Wände der Röhre bedecken sich mit einem Beschlag von metallischem Cäsium. Die Explosionen werden durch die geringe Menge Luft verursacht, welche beim Einbringen des Oxyds mit in die Röhre gelangt. Sorgt man für völligen Luftabschlufs, so vollzieht sich die Reaction ohne

[1] Bull. acad. imp. Pétersb. 4, 247—249.

Explosion. Der Wasserstoff wird anfangs ziemlich rasch, später langsamer absorbirt, und die Reaction verläuft nach der Gleichung: $2Cs_2O + H_2 = 2CsOH + Cs_2$. *Kp.*

N. Béketoff. Ueber einige physiko-chemische Eigenschaften der Haloidsalze des Cäsiums [1]). — Verfasser theilt im Wesentlichen die Ergebnisse seiner thermochemischen Untersuchungen über das *Jodcäsium* mit. Für die Bildung dieses Salzes aus den Elementen berechnen sich: $Cs + J + aq = CsJ$ gelöst + 78400 cal. Zur Bestimmung der Lösungswärme des Salzes wurde dasselbe durch doppelte Umsetzung von Cäsiumsulfat mit Jodbaryum dargestellt. In trockenem Zustande ist das Salz nicht hygroskopisch und selbst in geschmolzenem Zustande gegen den Sauerstoff der Luft beständig. Geschmolzen nimmt es eine braune Farbe an, wird aber nach dem Erkalten wieder weifs. Seine Lösungswärme beträgt — 8164 cal. und demgemäfs die Bildungswärme des festen Jodcäsiums aus den Elementen + 86564 cal., eine Zahl, welche höher ist als die des Jodkaliums + 80130 cal. nach Thomsen. In 100 Thln. Wasser sind bei 0° 44, bei 14,5° 66,3 und bei 61° 150 Thle. Jodcäsium löslich; das specifische Gewicht der bei 14° gesättigten Lösung ist 1,393, das des trockenen Salzes 4,5227 und demgemäfs das Molekularvolumen = 57,5. Die Atomvolumina von Cäsium und festem Jod sind 70,7 und 25,6 und ihre Summe = 96,3. Daraus ergiebt sich eine Volumencontraction während der Verbindung von Cäsium mit Jod von 40,3 Proc., während diejenige bei der Vereinigung von Kalium und Jod 22 Proc. beträgt. Nach Ansicht des Verfassers drückt sich dieser Unterschied der Volumcontraction nicht nur in dem Unterschiede der Bildungswärmen von Jodcäsium und Jodkalium, sondern auch in dem Verhältnifs der Atomgewichte der Componenten dieser beiden Salze aus. Dieses ist bei Jodcäsium = 133/127, also etwa = 1, während es sich beim Jodkalium = 39/127 weit davon entfernt. Verfasser erblickt darin eine neue Bestätigung seiner Regel über den Einflufs der Atomgewichte auf die chemische Verbindungsenergie, welcher sich durch die Bildungswärme und die Volumencontraction offenbart. Die Bildungwärme des festen *Bromcäsiums* aus den Elementen beträgt 99800 cal., diejenige des gelösten Salzes 93500 cal. und die Lösungswärme für ein Molekül — 6300 cal. Diese Werthe sind höher, wie die entsprechenden beim Kalium, welche nach Thomsen für das gelöste Salz 90230 cal. und für das feste Salz 95300 cal. sind. *Kp.*

---

[1]) Bull. acad. imp. Pétersb. 4, 197—199.

Charles Lepierre. Ueber das Atomgewicht des Thalliums[1]). — Verfasser wendet sich gegen eine Kritik, welche F. W. Clarke an einer früheren Arbeit[2]) des Verfassers über den gleichen Gegenstand geübt hatte. Für das Atomgewicht des Thalliums hält Verfasser an dem von ihm gefundenen Werth 203,62 fest. (Jedoch ist wiederum nicht angegeben, auf welche Einheit sich das Atomgewicht bezieht. Referent.) *Kp.*

G. Giorgis. Ueber das saure Thalliumcarbonat[3]). — In Ergänzung früherer Versuche von Lamy und Des Cloiseaux erhielt Verfasser ein *Thalliumbicarbonat*, $TlHCO^3$, in nadelförmigen Krystallen, indem er eine nicht gesättigte Lösung von Thalliumhydroxydul in einer Kohlensäureatmosphäre bei niederer Temperatur langsam (in zwei Monaten) verdunsten liefs. Bei höherer Aufsentemperatur und rascherer Verdunstung (in 14 Tagen) wurde ein thalliumreicheres Gemisch von Salzen abgeschieden. Die Thalliumhydroxydullösung erhielt Verfasser, indem er 20 g eines Gemisches von Oxydul und Oxyd mit Wasser auskochte, den Rückstand im Eisentiegel zur Rothgluth erhitzte, und die Masse abermals mit Wasser auszog. Die auf diese Weise nach einander gewonnenen Filtrate wurden vereinigt, mäfsig eingedampft und unter völligem Ausschlufs der Luft in einem Strome von Kohlensäure der Verdunstung überlassen. *Kw.*

H. L. Wells und S. L. Penfield. Ueber Thalliumtrijodid und seine Beziehung zu den Trijodiden der Alkalimetalle[4]). — Die bekannte Aehnlichkeit zwischen den Thallosalzen und manchen der entsprechenden Alkalisalze bestimmte Verfasser, Thalliumtrijodid darzustellen und dasselbe mit den von ihnen früher[5]) erhaltenen Alkalitrijodiden zu vergleichen. Sie fanden, dafs es isomorph ist mit Rubidium- und Cäsiumtrijodid, und folgern daraus, dafs auch dem Thalliumtrijodid dieselbe Structur eines Doppelsalzes $TlJ.J_2$ zugeschrieben werden müsse, die sie für die Alkalitrijodide $RbJ.J_2$, $CsJ.J_2$ annehmen. Danach würde das Thalliumtrijodid sich nicht von dreiwerthigem Thallium ableiten und eine ganz andere Constitution besitzen, wie Thallisulfat, -nitrat etc. *Thalliumtrijodid* wurde unter Anlehnung an die Methode von Nicklès dargestellt durch langes Digeriren der alkoholischen Lösungen von Thallojodid und Jod in geringem Ueberschufs und Einengen der Lösung über Schwefelsäure bis

[1]) Bull. soc. chim. [3] 11, 423—424. — [2]) JB. f. 1893, S. 12. — [3]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 3, II, 104—109; Gazz. chim. ital. 24, II, 474—479. — [4]) Zeitschr. anorg. Chem. 6, 312—316; Sill. Am. J. 47, 463—466. — [5]) JB. f. 1892, S. 668 u. 671.

zur Krystallisation. Die erhaltenen Krystalle waren rhombisch, häufig von bedeutendem Umfange, vollkommen schwarz und von prächtigem Glanze, der sich an der Luft langsam verlor. Die Krystalle sind genau gemessen worden. Die nahe Uebereinstimmung zwischen den Formen der Trijodide des Rubidiums, Cäsiums und Thalliums ergiebt sich aus den folgenden Axenverhältnissen:

$$RbJ_3 . \breve{a} : \bar{b} : c' = 0{,}6858 : 1 : 1{,}1234$$

$$CsJ_3 . \breve{a} : \bar{b} : c' = 0{,}6824 : 1 : 1{,}1051$$

$$TlJ_3 . \breve{a} : \bar{b} : c' = 0{,}6828 : 1 : 1{,}1217$$

Ein Thalliumpentajodid darzustellen, gelang nicht. Die Aehnlichkeit des Thalliums mit den Alkalimetallen, welche einerseits bei den Thalloverbindungen, andererseits bei dem Thalliumtrijodid zum Ausdruck kommt, veranlafste Verfasser zu der vorübergehenden Annahme, es möchte das Thallium zu den Alkalimetallen gehören und aus zwei elementaren Alkalimetallen bestehen, welche den beiden Lücken in der Gruppe dieser Elemente im periodischen System entsprechen würden. Zur experimentellen Prüfung dieser Frage wurde Thalliumnitrat fractionirt krystallisirt und die beiden am weitesten aus einander liegenden Fractionen, eine jede für sich, in das Sulfat umgewandelt. Diese wurde durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff von Verunreinigungen befreit und in Thallochlorid übergeführt. Die Chlorbestimmung in beiden Präparaten führte jedoch übereinstimmend zu dem Atomgewicht 204,5 für Thallium (O = 16), so dafs hiernach kein Grund vorliegt, an der Einheitlichkeit des Thalliums zu zweifeln. *Kp.*

A. Joly. Ueber die Hypophosphate des Thalliums[1]. — *Dithalliumhypophosphat*, $Tl_2H_2P_2O_6$, entsteht durch genaues Neutralisiren von Unterphosphorsäure mit Thalliumcarbonat oder durch doppelte Umsetzung von Thalliumsulfat mit Monobaryumhypophosphat. Das Salz ist in heifsem Wasser löslicher, als in kaltem und krystallisirt beim Abkühlen seiner heifsen Lösung in farblosen, durchsichtigen, triklinen Prismen. Etwas unter 200° schmilzt das Salz ohne Gasentwickelung; die in Wasser gelöste Schmelze reducirt Silbernitrat, enthält also ein Phosphit. Wird die Temperatur über 200° gesteigert, so entwickelt sich Phosphorwasserstoff. *Tetrathalliumhypophosphat*, $Tl_4P_2O_6$, entsteht durch Umsetzung der berechneten Mengen von Thalliumsulfat und Dinatriumhypophosphat in zum Kochen erhitzten Lösungen. Das Salz ist in kaltem Wasser kaum löslich und krystallisirt beim

[1]) Compt. rend. **118**, 649—650.

Erkalten der Lösung in kleinen, feinen, glänzenden, farblosen Nadeln. Auf 250° erhitzt, schmilzt das Salz unter Wärmeentwickelung und ohne einen Gewichtsverlust zu erleiden. Die Schmelze ist schwarz und enthält Kügelchen von geschmolzenem, metallischem Thallium eingebettet in einem Metaphosphat: $Tl_4P_2O_6 = 2Tl + 2TlPO_3$. Im directen Sonnenlicht färbt sich das Salz oberflächlich indigoblau; ob in Folge einer ähnlichen Zersetzung, wie in der Hitze, steht dahin. *Kp.*

Beryllium, Magnesium.

Alph. Combes. Ueber die Werthigkeit des Berylliums und die Formel der Beryllerde [1]). — Zur Bestimmung der Werthigkeit des Berylliums dient seine Verbindung mit Acetylaceton. Dieselbe wird durch Vermischen einer essigsauren Lösung von Beryllerde mit der äquivalenten Menge Acetylaceton in wässeriger Lösung als weifser, krystallinischer Niederschlag erhalten, welcher in kaltem Wasser sehr wenig, mehr in heifsem Wasser und in Alkohol sehr leicht löslich ist. Das *Acetylacetonat des Berylliums* krystallisirt aus Alkohol in orthorhombischen Prismen, schmilzt bei 108°, sublimirt theilweise schon bei 100°, ist sehr flüchtig und siedet unter 760 mm Druck unzersetzt bei 270°. Nach der Analyse und der Dampfdichtebestimmung kommt der Verbindung die Formel $(C_5H_7O_2)_2Be$ zu; demgemäfs ist das Beryllium, wie gegenwärtig auch allgemein angenommen wird, ein zweiwerthiges Element und die Formel der Beryllerde BeO. Das entsprechende *Acetylacetonat* des *Aluminiums* ist in Wasser vollkommen unlöslich, krystallisirt in hexagonalen Tafeln, schmilzt bei 193 bis 194° und siedet bei 314°. *Kp.*

H. F. Keller. Neuere Beiträge zu unserer Kenntnifs der metallischen Reductionsmittel [2]). — Recapitulation der Versuche von Clemens Winkler, Seubert und Schmidt über die reducirende Wirkung des Magnesiums. *Bdl.*

J. Panfiloff. Ueber die Dekahydrate des Brom- und Jodmagnesiums [3]). — Verfasser ging von dem *Hexahydrat des Brommagnesiums*, $MgBr_2 . 6H_2O$, aus, welches er durch Sättigen von frisch gefälltem Magnesiumhydroxyd mit wässeriger Bromwasserstoffsäure, Einengen der schwach sauren Lösung auf dem Wasser-

---

[1]) Compt. rend. 119, 1221—1223. — [2]) J. Frankl. Inst. 138, 306—317. — [3]) J. russ. phys.-chem. Ges. [5] 26, 234—239; Ref.: Chem. Centr. 65, II, 610; Ber. 27, IV, 617—618.

bade, sowie schliefslich durch Stehenlassen der concentrirten Lösung über Schwefelsäure in Form von Nadeln und ziemlich grofsen hexagonalen Prismen vom Schmelzp. 152° erhielt. Lösungen dieses Salzes, welche 45 bis 47,8 Proc. des wasserfreien Salzes enthielten, wurden durch Kältemischungen langsam abgekühlt. Bei — 18,5° und in einem anderen Falle bei — 16° begannen sich Aggregate feiner, weifser Schuppen oder undurchsichtiger, sehr dünner Tafeln abzuscheiden, deren Menge sich beim Umrühren mit dem Thermometer beträchtlich vergröfserte. Dieselben wurden unter 0° zwischen Fliefspapier abgeprefst und erwiesen sich bei der Analyse als das *Dekahydrat des Brommagnesiums*, $MgBr_2 . 10 H_2O$. Dieses schmilzt bei 11,5 bis 12,5° und zerfällt hierbei, indem sich im Capillarrohr zwei Schichten bilden, in das ursprüngliche Hexahydrat und in Wasser. Durch Sättigen von wässeriger Jodwasserstoffsäure mit frisch gefälltem Magnesiumhydroxyd und Verdunsten der entstandenen Lösung über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur, wobei sich die Lösung stark braun färbt, gewann Verfasser lange, breite, prismatische Nadeln eines wasserhaltigen Salzes, welches bei 41° schmolz. Wurde die Lösung dieses Salzes, welche 58 Proc. des wasserfreien Jodmagnesiums enthielt, wiederum langsam abgekühlt, so schieden sich bei + 8°, nachdem einige Krystalle des Dekahydrates des Brommagnesiums eingetragen waren, reichlich kleine, farblose, sechsseitige Tafeln aus. Diese, bei — 4 bis 5° zwischen Fliefspapier abgeprefst, stellen nach dem Ausfall der Analyse das *Dekahydrat des Jodmagnesiums*, $MgJ_2 . 10 H_2O$, dar, zerfliefsen an der Luft, schmelzen bei 23° und zerfallen hierbei in Wasser und das *Octohydrat*, $MgJ_2 . 8 H_2O$, welches seinerseits bei 42° schmilzt. *Kp.*

Henri Moissan. Bestimmung der Dichte der geschmolzenen Magnesia[1]). — Nach Ditte steigt die Dichte der Magnesia mit der Erhöhung der Temperatur; dieser Forscher giebt folgende Werthe an: d_0 bei 350° = 3,1932, bei Dunkelrothgluth = 3,2482, bei Hellrothgluth = 3,5699. Verfasser hat bei seinen Experimenten am elektrischen Ofen stets beobachtet, dafs die Magnesia durch Kohle nicht reducirt wird, ein Umstand, welchen er benutzt hat, das Innere seines Ofens mit abwechselnden Platten von Magnesia und Kohle auszukleiden und die Magnesia zur Herstellung von Tiegeln zu verwenden. Es wurde die Dichte von folgenden drei Proben bestimmt. Die erste Probe war zehn Stunden im Windofen erhitzt worden; die zweite stammte von

[1]) Compt. rend. **118**, 506—507; Bull. soc. chim. [3] **11**, 1020—1021.

theilweise krystallinisch gewordenen Magnesiaplatten, welche der Einwirkung des elektrischen Bogens zwei Stunden lang ausgesetzt gewesen waren; die dritte Probe bestand aus im elektrischen Ofen geschmolzener Magnesia. Die bezüglichen Dichten sind: $d_{20^0} = 3,577$, resp. $= 3,589$, resp. $= 3,654$. *Kp.*

E. A. Schneider. Einwirkung des Phosphortrichlorids auf Magnesiumnitrid[1]. — Verfasser leitete Phosphortrichlorid mit Hülfe eines Stickstoffstromes über Magnesiumnitrid. Bei Rothgluth fand eine heftige Reaction statt; die Reactionsmasse wurde fast weifsglühend und gleichzeitig destillirte Phosphor ab. In dem Rückstande, welcher gröfstentheils aus Chlormagnesium und Phosphor bestand, konnten keine Anzeichen für die Bildung eines Phosphornitrids aufgefunden werden, wie der Verfasser es gehofft hatte. *Kp.*

L. Spiegel. Ueber Magnesiumnitrit[2]. — Da die Angaben in der Literatur über dieses Salz einander widersprechend lauten, hat Verfasser dasselbe durch Umsetzung äquivalenter Mengen Silbernitrit und Magnesiumchlorid neu dargestellt. Das Gemisch wurde öfter durchgerührt, längere Zeit bei 50 bis 60° stehen gelassen und dann filtrirt, das Filtrat durch Schwefelwasserstoff von gelöstem Silber befreit und die nunmehr erhaltene, schwach gelbliche Lösung zunächst auf dem Wasserbade bis zur schwachen Syrupconsistenz, darauf zur Vermeidung einer Zersetzung im Vacuumexsiccator eingedunstet. Die hinterbleibende, rein weifse Salzmasse konnte nicht bis zur völligen Gewichtsconstanz getrocknet werden, da hierbei schon eine geringe Zersetzung eintrat. Die Analysen führten zu der Formel $Mg(NO_2)_2 . 3 H_2O$. Die verdünnte, wässerige Lösung des *Magnesiumnitrits* kann ohne Zersetzung längere Zeit im Sieden erhalten werden, während das trockene Salz durch Erwärmen auf 97 bis 100° stark zersetzt wird und beim Auflösen in Wasser nach dem Erhitzen einen starken Rückstand von Magnesia hinterläfst. *Kp.*

K. Kippenberger. Ueber ein krystallisirtes, neutrales Magnesiumcarbonat[3]. — Die Lösungen der Alkalibicarbonate vermögen frisch gefälltes Magnesiumcarbonat aufzulösen. Aus den erhaltenen Lösungen scheiden sich bei ruhigem Stehen schon nach wenigen Stunden Krystalle von *Magnesiumcarbonat* aus. Dieselben sind frei von Alkali und stellen kleine, harte, in Wasser wenig und in verdünnten Säuren langsam lösliche Körnchen dar von der

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 7, 358. — [2]) Chemikerzeit. 18, 1423. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. 6, 177—194.

Zusammensetzung $4\,MgCO_3 . 15\,H_2O$. Calciumcarbonat und Eisenhydroxyd dagegen sind in Alkalibicarbonatlösungen unlöslich. Verfasser will diese Beobachtungen zur technischen Herstellung von reinem, neutralem Magnesiumcarbonat aus magnesiumhaltigen Mineralien, wie Magnesit, Dolomit, Bitterspath, sowie aus Kainit- und Carnallitlaugen verwerthen. Das Ausgangsmaterial wird gegebenen Falles in Salzsäure gelöst, das vorhandene Eisen mit Salpetersäure oxydirt, die Lösung mit Soda gefällt, der Niederschlag abgeprefst und mit Lösungen von Alkalibicarbonat geschüttelt. Aus den vom Niederschlag getrennten Lösungen krystallisirt dann das Magnesiumcarbonat aus. Bezüglich der Ansichten, welche Verfasser über die Vorgänge bei der Bildung des Magnesiumcarbonats aus Alkalibicarbonatlösungen mittheilt, mufs auf das Original verwiesen werden. Beim Liegen an der Luft, wie bei der Aufbewahrung über Schwefelsäure giebt das Magnesiumcarbonat, $4\,MgCO_3 . 15\,H_2O$, allmählich Wasser ab. Verfasser nimmt hierbei die Entstehung eines Salzes $2\,MgCO_3 . 5^1/_2\,H_2O$ oder $MgCO_3 . 3\,H_2O$ an. Bei höherem Erhitzen verliert das Salz das Wasser bis auf geringe Mengen, welche selbst bei längerem Erhitzen auf 170° hartnäckig festgehalten werden. Eine hydrolytische Spaltung und eine Abgabe von Kohlensäure hat Verfasser hierbei nicht beobachtet. *Kp.*

Calcium.

Albert C. Mac Gregory. Die elektrische Leitfähigkeit einiger Lösungen von Salzen, besonders des Calciums, Strontiums und Baryums[1]. — Verfasser hat die Leitfähigkeiten von *Calciumsulfat*, *Calciumchlorid*, *Calciumnitrat*, *Calciumacetat*, *Strontiumchlorid*, *Strontiumnitrat*, *Strontiumacetat*, *Baryumacetat*, *Silberacetat* und *Kaliumoxalat* bei 18° bestimmt. In den meisten Fällen wurde der Verlauf der Curve, welche die molekulare Leitfähigkeit wiedergiebt, regelmäfsig gefunden und besonders bei den grofsen Verdünnungen keine Neigung zur Abweichung von der geradlinigen Richtung beobachtet. Nur beim Silberacetat ergab sich bei den schwächsten Lösungen zu Beginn ein Ansteigen der Curve anstatt eines sofortigen Abfalls. Dieser Richtungswechsel der Curve bei den Lösungen äufserster Verdünnung ist für freie Säuren und Basen charakteristisch, sonst aber bei einem Salze noch nicht festgestellt worden. Die Ursache für dies eigenthümliche Ver-

[1]) Ann. Phys. [N. F.] **51**, 126—139.

halten des Silberacetats bleibt noch zu ermitteln. Die Curve für Calciumsulfat stimmt in ihrem Verlaufe mit demjenigen der Curven für Magnesium-, Zink- und Kupfersulfat, welche Kohlrausch früher bestimmt hat, überein. Desgleichen fallen die Curven von Strontium- und Calciumsulfat merklich zusammen. Bei Gelegenheit seiner Versuche hat Verfasser auch das akustische mit dem von M. Wien für Widerstandsmessungen empfohlenen sogenannten optischen Telephon verglichen und eine gute Uebereinstimmung zwischen beiden gefunden. Schliefslich wurde noch festgestellt, dafs man zur Bereitung von Leitfähigkeitswasser bei der Destillation sehr wohl gläserne Kühler verwenden kann, wenn nur das Glas des Kühlers von guter Beschaffenheit ist, und der Kühler selbst erst eine Zeit lang durch die Destillation ausgewässert wird. So wurde z. B. durch fractionirte Destillation eines Wassers, dessen Leitvermögen ursprünglich gleich 2 war, unter Verwendung eines gläsernen Kühlers ein Wasser erhalten, bei welchem die Leitfähigkeit den Werth $k \cdot 10^{10} = 0{,}65$ zeigte. *Kp.*

Charles O. Curtman. Ueber die Hydrate von Calciumbromid und -jodid[1]). — Beim Entwässern von wasserhaltigem Calciumbromid scheint ein Salz zu entstehen von der annähernden Zusammensetzung $CaBr_2 + 3H_2O$, welches bei etwa 80 bis 81° schmilzt. Wird die Temperatur auf 180 bis 181° gesteigert, so wird wiederum Wasser abgegeben, und beim Abkühlen bleibt eine Masse zurück, welche der Formel $2CaBr_2 + 5H_2O$ entspricht. In derselben Weise wird beim Jodcalcium ein Salz erhalten, welches unter 100° schmilzt und vielleicht nach $CaJ_2 + 3H_2O$ zusammengesetzt ist. Bei höherem Erhitzen geht es allmählich in das wasserfreie Salz über. Versuche, Krystalle dieser Hydrate aus wässeriger oder alkoholischer Lösung zu bekommen, führten nicht zu deutlichen Ergebnissen, da die Krystalle von der Mutterlauge nicht zu befreien waren. Vielleicht entsprechen sie den Formeln $CaBr_2 + 6H_2O$ und $CaJ_2 + 6H_2O$. *Kp.*

Tassilly. Ueber basische Calciumsalze[2]). — Dem von Ditte untersuchten *Calciumoxychlorid*, $CaCl_2 . 3CaO . 16H_2O$, ist das vom Verfasser vor Jahresfrist beschriebene *Calciumoxyjodid*[3]), $CaJ_2 . 3CaO . 16H_2O$, analog zusammengesetzt. Ebenso führte die Analyse des *Calciumoxybromids*, welches der Verfasser nunmehr dargestellt hat, und welches bereits früher von Löwig erhalten worden ist, zu der Formel $CaBr_2 . 3CaO . 16H_2O$. Zur Darstellung des Salzes

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. **16**, 621—624. — [2]) Compt. rend. **119**, 371—373; Bull. soc. chim. [3] **11**, 931—933. — [3]) JB. f. 1893, S. 463.

werden zu einer heifsen Lösung von 100 g Calciumbromid in 75 ccm Wasser 3 g Kalk in kleinen Portionen und unter Umrühren gefügt. Aus der filtrirten und vor dem Zutritt von Kohlensäure geschützten Lösung krystallisiren dann schöne Nadeln, welche sich zusammenballen und das Aussehen von perlmutterglänzenden Plättchen annehmen. Das Oxybromid, wie das Oxyjodid des Calciums werden durch Wasser, Alkohol, Kohlensäure und die stärkeren Säuren zersetzt. Sie lösen sich leicht in den Halogenwasserstoffsäuren und in stark verdünnter Salpetersäure. Nicht genügend verdünnte Salpetersäure löst das Oxyjodid unter Abscheidung von Jod. Schwefelsäure führt in Sulfate über. Die Lösungswärme der drei Salze ist annähernd gleich. Sie beträgt für das Oxychlorid 63,4, für das Oxybromid 63,55 und für das Oxyjodid 63,3 cal. Die Bildungswärme wurde gefunden, berechnet auf flüssiges Wasser, zu 92,0 bezw. 98,85 und 102,3 cal. und, berechnet auf festes Wasser, zu 69,12 bezw. 76,45 und 79,3 cal. *Kp.*

F. M. Lyte und C. H. M. Lyte. Aufarbeitung von Chlorcalcium- und Chlormagnesiumlaugen [1]). — Die Chlorcalcium- und Magnesiumlaugen (z. B. aus dem Ammoniaksodaprocefs) werden, vorzugsweise in warmem Zustande, mit Bleinitrat in unlösliches Bleichlorid und eine Lösung von Calcium- bezw. Magnesiumnitrat umgesetzt. Nachdem aus letzterer das noch in Lösung gebliebene Bleichlorid als Oxychlorid (durch Zusatz von Kalk) oder als Bleisulfid (z. B. Zusatz von Schwefelcalcium) entfernt worden ist, wird dieselbe zur Trockne eingedampft und auf schwache Rothgluth erhitzt, um einerseits einen Rückstand von Calcium- bezw. Magnesiumoxyd, der für die Gewinnung neuer Mengen von zu verarbeitender Laugen aus den Abwässern des Ammoniaksodaverfahrens dienen kann, und andererseits aus den entweichenden Dämpfen verdünnte Salpetersäure zu gewinnen. Vermittelst dieser wird aus zinkfreiem, aber beliebig silberhaltigem Blei nach dessen Umwandlung in Oxyd das für den obigen Procefs benöthigte Bleinitrat hergestellt, aus welchem eventuell das Silber durch Bleischwamm metallisch ausgefällt wird, um so aus dem späterhin gewonnenen Bleichlorid durch elektrolytische Zersetzung desselben in geschmolzenem Zustande reines metallisches Blei neben Chlor zu erhalten. *Op.*

A. Lemoine. Ueber freie alkalische Erden in carbonathaltigem Gestein [2]). — Früher schon ist von A. Raspail die Gegenwart von freiem Calciumoxyd in carbonathaltigem Gestein behauptet

---

[1]) D. R.-P. Nr. 75781. — [2]) Biederm. Centr. 23, 726—728.

und dieser Basis ein grofser zerstörender Einflufs auf die in den Gesteinsschichten eingeschlossenen thierischen und pflanzlichen Ueberreste zugeschrieben worden. Diese Alkalinität der Gesteine, welche für manche geologischen Erscheinungen von Wichtigkeit wäre, ist durch die üblichen chemischen Indicatoren nicht sicher nachweisbar, da auch die Carbonate der alkalischen Erden beim Kochen mit Wasser so merklich in Lösung gehen, dafs das Wasser auf jene Indicatoren deutlich alkalisch reagirt. Durch die quantitative Analyse eines russischen Kalksteins von kreideähnlicher Textur, sowie eines belgischen Dolomits betrachtet Verfasser dagegen nunmehr die Gegenwart von freiem Kalk und freier Magnesia in diesen Mineralien als nachgewiesen, und zwar hat er in dem Kalkstein 0,37 Proc. freien Kalk und 0,37 Proc. freie Magnesia, in dem Dolomit dagegen 11,38 Proc. an letzterem Oxyd gefunden. Der Kalkstein ertheilte schon kaltem Wasser eine alkalische Reaction. Ein Kalkspath ergab 0,53 Proc. freien Kalk. Verfasser erklärt die Anwesenheit dieser Basen durch die Annahme, dafs Kalk- und Magnesiawässer beim Zusammentreffen mit organischer Substanz einen Niederschlag von dieser mit jenen Basen absetzen. Der Niederschlag wurde allmählich unter Zerstörung der organischen Substanz bis zur Bildung von Kohlensäure in Carbonat umgewandelt. Waren Kalk und Magnesia im Ueberschufs vorhanden, so blieb der Ueberschufs in den sehr dichten Schichten als solcher erhalten, da nachträglich kohlensäurehaltige Wässer in diese Schichten nicht einzudringen vermochten. Vielleicht ist die Zerklüftung der Kalksteinfelsen zum Theil auch auf eine Hydratation dieses freien Kalks zurückzuführen. *Kp.*

Rudolf Hefelmann. Ueber Aetzkalk enthaltendes Brunnenwasser [1]). — Ein mit grobkörnigen Cementziegeln bekleideter Brunnenschacht lieferte ein Wasser mit 161 bis 707 mg Aetzkalk im Liter. Nachdem einer der Steine sieben Monate an der Luft gelegen hatte, gaben 10 g desselben in Pulverform binnen einer Stunde noch 58,8 mg Aetzkalk an 1 Liter destillirtes Wasser ab; 10 g eines frischen Monier-Cementes gaben unter gleichen Umständen nur 29,9 mg Kalkhydrat ab. Schlecht verbundene Cementsteine sind also zum Ausmauern von Brunnen nicht geeignet. *Kw.*

Wm. P. Mason. Das Härten des Mörtels [2]). — Da bei Bauleuten der Glaube herrscht, dafs es praktischer ist, Kalkmörtel zu mischen und ihn vor dem Gebrauch einige Tage liegen zu

---

[1]) Pharm. Centr.-H. 35, 313—314. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 16, 733—735.

lassen, als ihn direct zu verwenden, so hat Verfasser, um diese Ansicht zu prüfen, folgende Versuche gemacht. Er formte aus Mörtel, der drei bis sieben Tage gelegen hatte, Ziegel, liefs diese 45 bis 50 Tage an der Luft liegen und bestimmte dann die Zugfestigkeit. Bei Ziegeln aus Mörtel, der drei Tage gelegen hatte, betrug pro Quadratzoll die Bruchfestigkeit 34,6 Pfund, bei solchen, die aus sieben Tage gelagertem Mörtel gefertigt waren, 39,3 Pfund. Den Einflufs, den Zuckerwasser ($^1/_2$ Pfund auf eine Gallone Wasser) auf das Härten des hydraulischen Mörtels ausübt, hat Verfasser gleichfalls geprüft. Die Zugfestigkeit von Ziegeln, die mit Zuckerwasser bereitet und 38 Tage unter Wasser gestanden, betrug 62,75 Pfund, dieselbe Zeit der Luft ausgesetzt 65,4 Pfund. Als derselbe hydraulische Mörtel statt mit Zuckerwasser mit Ochsenblut angerührt war, ein Gebrauch, der in Südamerika anzutreffen ist, betrug die Zugfestigkeit nach 37 Tagen 63,8 Pfund, als sie Wasser, und 69,8 Pfund, als sie der Luft ausgesetzt waren. Das Ochsenblut war mit $^1/_3$ Vol. Wasser verdünnt. *Tr.*

A. Manceau. Organische Stoffe bei Gegenwart von Calciumsulfat [1]). — Verfasser beschreibt einen eigenthümlichen Fall der Reduction von Gyps zu Schwefelcalcium. Die aus Gyps hergestellte Decke eines Zimmers entwickelte einen so starken Geruch nach Fäulnifs und Schwefelwasserstoff, dafs ein längerer Aufenthalt in dem Zimmer nicht ohne heftige Beschwerden blieb. Bei näherer Untersuchung erwies sich die Decke als aus drei Lagen bestehend, von denen zwei aus grauem und die dritte aus feinem, weifsem Gyps hergestellt waren. Sie war mit dunkelbraunen, glänzenden Körnchen eines eisenhaltigen Silicats durchsetzt und zeigte gelbe Pünktchen um einen schwarzen Kern, Stellen, an welchen die Reduction des Gypses besonders stark eingesetzt hatte. Schliefslich waren noch mit einer schwarzen Substanz ausgefüllte Risse vorhanden. Diese schwarze Substanz erwies sich als ein Conglomerat von kleinen wurmförmigen Infusorien, deren Aussehen genau beschrieben wird, und welche, in Wasser gebracht, sofort an die Oberfläche kamen, offenbar um Sauerstoff zu absorbiren, ohne den sie nicht existiren können. Es unterlag somit keinem Zweifel, dafs zum Anrühren des Gypses ein faules Wasser verwendet vorden war, und dafs die Infusorien die Reduction des Calciumsulfates zu Schwefelcalcium bewirkten, in der gleichen Weise, wie es in den natürlichen Schwefelwässern durch die Schwefelbacterien geschieht. Der Schwefelwasserstoff seinerseits

---

[1]) J. Pharm. Chim. [5] 29, 98—101.

entstand durch Einwirkung der Kohlensäure auf das Schwefelcalcium; denn in den anliegenden und unbewohnten Zimmern konnte Schwefelwasserstoff nicht nachgewiesen werden. Nach Entfernung der Decke konnte das Zimmer ohne fernere Behelligung in Benutzung genommen werden. *Kp.*

A. L. Potilitzin. Ueber die Löslichkeit des wasserfreien Gypses [1]). — Die Bestimmungen wurden so ausgeführt, dafs eine abgewogene und fein gepulverte Menge Gyps, welcher bei einer bestimmten Temperatur entwässert war, mit 100 ccm Wasser von 17,5° eine bestimmte Zeit geschüttelt wurde. Danach wurde die Lösung in eine Platinschale filtrirt, zur Trockne gedampft und der aus dem Hydrat $CaSO_4 . 2H_2O$ bestehende Rückstand getrocknet und gewogen. Für Gyps, welcher zwischen 95 bis 200° getrocknet war, wurde annähernd die gleiche Löslichkeit gefunden. War die Temperatur beim Entwässern jedoch über 200° gesteigert worden, so nahm die Löslichkeit des Gypses um so mehr ab, je höher die Temperatur gewesen war. Auch die Dauer des Entwässerns ist für die Löslichkeit des Gypses von gleichem Einflufs, wie die Steigerung der Temperatur, jedoch in geringerem Grade. Die durch Schütteln des Gypses mit Wasser erhaltenen Lösungen setzen beim Stehen wasserhaltige Gypskrystalle ab, deren Menge von der Concentration der Lösung abhängt. Verfasser unterscheidet zwei Modificationen des wasserfreien Calciumsulfats. Die erste, welche er α-Calciumsulfat nennt, entsteht beim Entwässern des Gypses bei Temperaturen zwischen 120 bis 200° und besitzt die Fähigkeit, Wasser aufzunehmen und unter Bildung des Dihydrats zu erhärten. Die β-Modification entsteht bei Temperaturen über 200°, verbindet sich nur schwer mit Wasser, erhärtet nicht und entspricht dem todtgebrannten Gyps und dem Anhydrid. Beim Entwässern des Gypses entstehen bei allen Temperaturen — zwischen 95 bis 350° — beide Modificationen neben einander; und zwar ist die Menge des β-Calciumsulfats um so geringer, je niedriger die Temperatur beim Entwässern und je kürzer die Dauer des Erhitzens war. *Kp.*

A. L. Potilitzin. Ueber die Ursache und die Bedingungen des Erhärtens von Gyps [2]). — Beim Erhärten des gebrannten Gypses nimmt das α-Calciumsulfat [3]) Wasser auf und geht zunächst in das Semihydrat [4]), dann in das Dihydrat über. Dagegen

---

[1]) Russ. Zeitschr. Pharm. **33**, 725—726; J. russ. phys.-chem. Ges. [5] **26**, 170. — [2]) Russ. Zeitschr. Pharm. **33**, 726; J. russ. phys.-chem. Ges. [5] **26**, 221—229. — [3]) Vgl. vorstehendes Referat. — [4]) Vgl. JB. f. 1893, S. 466.

verbindet sich das β-Calciumsulfat nur sehr langsam mit Wasser. Die Löslichkeit des Semihydrats ist beträchtlich gröfser, als die des Dihydrats. Bei fortgesetzter Einwirkung von Wasser geht das Halbhydrat daher in Lösung, geht dort in Dihydrat über und scheidet sich als solches in feinen, verfilzten Krystallen wieder aus. Hierbei wird Wärme frei. Der Procefs wiederholt sich bis zum völligen Verbrauch der α-Modification; Wasser und die β-Modification bleiben zurück. Die sich ausscheidenden Krystalle des Dihydrats füllen die Zwischenräume aus und umhüllen die einzelnen Theilchen des β-Sulfats, welches dann zum Theil selbst in das Dihydrat übergeht. Hierbei nimmt das Volumen zu, die entstandenen Krystalle unterliegen somit einem gegenseitigen Druck, die Masse wird fest, sie erhärtet. Für das richtige Erhärten des Gypses ist ein bestimmtes Mengenverhältnifs zwischen der α- und β-Modification nothwendig. Dieses wird erhalten, wenn der Gyps, wie dies auch üblich ist, bei Temperaturen zwischen 100 bis 250° gebrannt wird. *Kp.*

G. Giorgis. Ueber das Abbinden von Scott's Cement[1]. — Die früheren Mittheilungen über Scott's Cement enthalten nichts über diese Frage. Verfasser hat einen durch Glühen von 1 Mol. Kalk mit 1 Mol. Calciumsulfat bis zu theilweis erreichter Schmelzung hergestellten Cement theils unmittelbar, theils nach einmonatigem Verweilen eines Formstückes unter Wasser mikroskopisch untersucht und seine noch unvollständigen Beobachtungen beschrieben. In beiden Fällen scheint u. A. Anhydrit vorhanden zu sein. Ferner wurde das Filtrat einer Aufschwemmung von 2 Mol. Calciumsulfat und 3 Mol. Kalk über Schwefelsäure und Aetzkali verdunstet; die abgeschiedenen Krystalle enthielten mehr Kalk und weniger Schwefelsäure, als der Formel $CaSO^4 + 2H^2O$ entspricht, also vielleicht etwas basisches Salz; aus den Mutterlaugen wurden kalkreichere Krystalle nicht erhalten. Die Löslichkeit der beiden Verbindungen im Gemisch bei 13° wurde zu 1,628 pro Mille für das Sulfat und zu 1,633 pro Mille für das Hydroxyd bestimmt, gegen 2 pro Mille und 1,315 pro Mille für die getrennt gelösten Stoffe. *Kw.*

A. Joly und E. Sorel. Einwirkung von Wasser auf Dicalciumphosphat[2]. — Bringt man Krystalle von Dicalciumphosphat in siedendes Wasser, so erweist sich die Flüssigkeit Lackmus gegenüber sauer und gegenüber Methylorange neutral, sie enthält Monocalciumphosphat. Isolirt man den in der Flüssigkeit ent-

[1]) Gazz. chim. ital. **24**, I, 23—28. — [2]) Compt. rend. **118**, 738—741.

haltenen Niederschlag, nachdem jede Spur von Krystallisation verschwunden ist, so erweist sich derselbe bei der Analyse als nahezu reines Tricalciumphosphat. Ein amorphes Product von der Zusammensetzung des Tricalciumphosphats erhält man, wenn man die Behandlung mit siedendem Wasser zwei- bis dreimal wiederholt. Setzt man das Kochen fort, wenn die Umwandlung des Biphosphates in die amorphe Substanz erreicht ist, so tritt zwischen der Flüssigkeit und dem Niederschlag eine secundäre Reaction ein, es bilden sich kleine Krystalle. Ist die Menge des Bicalciumphosphates gröfser als 10 g auf 1 Liter Wasser, so ist nach vollendeter Umsetzung ein intermediäres Phosphat von der Formel $(PO_4)_2Ca_3 + 4(PO_4)_2H_2Ca_2 + 2H_2O$ gebildet, während bei Mengen unter 10 g pro Liter ein Gemisch entsteht. *Tr.*

Henri Moissan. Darstellung eines krystallisirten Calciumcarbids im elektrischen Ofen; Eigenschaften dieses neuen Körpers [1]. — Eine innige Mischung von 120 g gebranntem Marmor und 70 g Zuckerkohle wird im elektrischen Ofen während 15 bis 20 Minuten mit einem Strom von 350 Amp. und 70 Volt erhitzt. Die Verwendung von Calciumcarbonat ist auch angängig, empfiehlt sich aber nicht wegen des gröfseren Volumens des Carbonats. Das in beiden Fällen nach den Gleichungen $CaO + C_3 = C_2Ca + CO$ und $CaCO_3 + 4C = C_2Ca + 3CO$ entstehende *Calciumcarbid*, C_2Ca, stellt eine schwarze, homogene, geschmolzene Masse von krystallinischem Bruche dar. Die losgelösten Krystalle sind braunroth, undurchsichtig, glänzend und besitzen bei 18° die Dichte $d = 2{,}22$. Das Carbid ist in allen Lösungsmitteln unlöslich; Wasserstoff ist ohne Einwirkung. Chlor wandelt es bei 245° unter Feuererscheinung in Chlorcalcium und Kohle um, Brom wirkt bei 350° und Jod bei 305°, beide unter Feuererscheinung, ein. Im Sauerstoff verbrennt das Carbid bei Rothgluth zu Calciumcarbonat, Schwefel führt es unter Feuererscheinung in Schwefelcalcium und Schwefelkohlenstoff über. Stickstoff, Bor und Silicium greifen es selbst bei Rothgluth nicht an, Phosphor wandelt es ohne Erglühen in Phosphorcalcium, Arsendampf unter grofser Wärmeentwickelung in Arsencalcium um. Die meisten Metalle reagiren mit dem Carbid nicht, Natrium und Magnesium vermögen es bei der Erweichungstemperatur des Glases nicht zu zersetzen. Mit Eisen und Antimon entstehen dagegen bei hoher Temperatur krystallinische Verbindungen. Mit Wasser vollzieht sich eine heftige und vollständige Zersetzung unter Bildung von ganz reinem

---

[1] Compt. rend. **118**, 501—506; Bull. soc. chim. [3] **11**, 1002—1007.

Acetylen und Kalk. Wasserdampf bei Rothgluth wirkt weit weniger heftig ein; das Carbid bedeckt sich mit einer Schicht von Kohle und Calciumcarbonat, während ein Gemisch von Wasserstoff und Acetylen entweicht. Säuren reagiren mit der Substanz besonders, wenn sie verdünnt sind; rauchende Schwefelsäure giebt eine geringe Gasentwickelung, gewöhnliche Säure zersetzt lebhafter und erzeugt einen deutlichen Aldehydgeruch. Rauchende Salpetersäure ist ohne merkliche Einwirkung, verdünnte Salpeter-, Salz- und Jodwasserstoffsäure liefern Acetylen. Trockener Chlorwasserstoff liefert bei Rothgluth unter Erglühen ein an Wasserstoff sehr reiches Gasgemisch. Geschmolzene Chromsäure erglüht mit dem Carbid unter Bildung von Kohlendioxyd. Kaliumchlorat und Kaliumnitrat erzeugen erst bei Rothgluth Calciumcarbonat. Bleisuperoxyd wirkt bei Rothgluth und Fluorblei schon bei gewöhnlicher Temperatur ein. Mit Alkohol entstehen beim Erhitzen auf 180° reines Acetylen und Calciumäthylat. Um die heftige Einwirkung von Chlor auf Acetylen zu zeigen, läfst man in eine mit gesättigtem Chlorwasser gefüllte Flasche Stückchen von Calciumcarbid fallen. Alsbald entwickeln sich Blasen von Acetylen, welche sich mit dem Chlor entzünden, während ein Geruch nach Chlorkohlenstoffen bemerkbar wird. Die Bildung des Calciumcarbids hat vielleicht einiges Interesse für die Geologie. Wahrscheinlich ist in den frühesten geologischen Zeiten der Kohlenstoff des Pflanzen- und Thierreiches als Carbid vorhanden gewesen. Andererseits lassen die Verbreitung des Calciums an der Erdoberfläche, sowie die Zersetzlichkeit seines Carbids durch Wasser annehmen, dafs dieses eine Rolle bei der Festlegung des Kohlenstoffs gespielt hat. *Kp.*

L. M. Bullier. Darstellung von Kohlenstoffverbindungen der Erdalkalimetalle [1]). — Oxyde oder Carbonate der Erdalkalien werden, mit Kohle gemischt, der Wirkung des elektrischen Stromes in einem elektrischen Ofen, z. B. dem von Moissan, ausgesetzt. Hierbei entstehen Metallcarbide von der Formel C_2Ca, C_2Ba u. s. w. mit bemerkenswerthen Eigenschaften, die eine technische Verwerthung ermöglichen. Sie liefern z. B. mit Wasser Acetylen, das sich leicht zu Benzol polymerisiren läfst; ferner können sie zur Herstellung von Dijodoform, Cyanwasserstoffsäure und Cyanverbindungen dienen. *Op.*

Vivian B. Lewes. Kesselsteinbildung [2]). — Die Ursachen der Kesselsteinbildung sind sowohl auf die mechanischen, wie die

[1]) D. R.-P. Nr. 77168. — [2]) Oesterr. Zeitschr. Berg- u. Hüttenw. 42, 105.

chemischen Verunreinigungen des Wassers zurückzuführen. Der chemische Procefs, durch welchen die gelösten Salze aus dem Wasser abgeschieden werden, ist in jedem besonderen Falle verschieden; die Ausscheidungen bestehen aus *Calciumcarbonat*, *Calciumsulfat*, *Magnesiumhydrat und Kieselsäure*. *Calciumcarbonat* scheidet sich wesentlich aus Quell- oder Süfswasser aus und kann durch Umwandlung in Bicarbonat beseitigt werden; es bildet einen leicht entfernbaren Staub im Kessel. *Calciumsulfat* dagegen bildet eine aufserordentlich feste Ablagerung, welche nur mit dem Hammer beseitigt werden kann. Es ist daher einer der gefährlichsten Bestandtheile des Kesselsteins und bildet sich um so leichter, je höher die Temperatur des Wassers, die Pressung oder die Zunahme des Salzgehaltes der Lösung ist. Die härtende Kraft des Calciumsulfats ist auf die krystallinische Art seiner Abscheidung zurückzuführen; beim Erhitzen wandeln sich diese Krystalle unter Abgabe von Wasser in feine nadelige Krystalle um, welche sich mit dem Schlamme des Calciumcarbonats fest zusammenbinden. Das *Magnesiumhydrat* ist nicht als ein Zersetzungsproduct des Chlormagnesiums bei hoher Temperatur zu betrachten, sondern kommt durch Einwirkung von Chlormagnesium auf Calciumcarbonat zu Stande. Bei Speisung mit Seewasser besteht der Kesselstein hauptsächlich aus Calciumsulfat, während er bei Verwendung von Brackwasser neben dem Sulfat auch Calciumcarbonat enthält. Als bestes Mittel zur Verhütung des Kesselsteins empfiehlt Verfasser, harte Wässer vor dem Einleiten in den Kessel weich zu machen. *Kp.*

W. Niehls. Eine Härtescala für Glas [1]). — Da die Härte die für die verschiedenen Zwecke des Handels, der Industrie und Wissenschaft wichtigste Eigenschaft des Glases für die Beurtheilung seiner Güte ist, hat Verfasser hierfür eine Scala aufgestellt, welche folgende acht Stufen unterscheidet. 1. Das weichste Glas wie Französisches Krystallglas. 2. Weiches Thüringer Glas für künstliche Blumen etc., Englisches Krystallglas. 3. Hartes Thüringer Glas für Thermometer, bessere Apparate etc. 4. Jenaer Normalglas von Schott u. Co. 5. Französisches Hartkrystallglas für Normalthermometer. 6. Jenaer Borosilicatthermometerglas 59''' von Schott u. Co. 7. Jenaer alkalifreies Thermometerglas 112''' von Schott u. Co. 8. Cavalier's Böhmisches Krystallglas für Verbrennungsröhren. Diese normale Härtescala für Glas wird hergestellt und ist in Glashandlungen zu beziehen. *B.*

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. **16**, 406—408.

Mayan. Glasvergoldung[1]). — Verfasser giebt Vorschriften zur Glasvergoldung. Er benutzt dazu eine Goldchloridlösung, welche in 1 Liter 6 bis 7 g Chlorgold enthält, sowie eine Lösung von 50 g Aetznatron in 1 Liter Wasser. Man mischt $^4/_5$ Vol. Goldlösung mit $^1/_5$ Vol. Natronlauge und setzt auf 1 Liter der Mischung je nach Umständen eines der folgenden Reductionsmittel. Wasserfreies Glycerin (3 ccm) wirkt am stärksten. Durch Zusatz von je 5 ccm 90 proc. Alkohol und 40 proc. Glycoselösung erhält die Vergoldung einen röthlichen Ton. Einen besonderen Glanz verleihen Propyl-, Butyl- oder Amylalkohol (je 40 ccm). Schliefslich ist auch noch eine Mischung zu gleichen Theilen (je 30 ccm) von 90 proc. Alkohol und einer Zuckerlösung in Anwendung, welche durch Auflösen von 12 g Zucker in 100 ccm Wasser, Zusatz von 2 g Salpetersäure (1,34 spec. Gew.) und ein viertelstündiges Kochen des Ganzen bereitet wird. Die Vergoldung ist nur dann brauchbar, wenn sie von unten nach oben stattfindet. Die Einrichtung mufs daher so getroffen sein, dafs der zu vergoldende Gegenstand, z. B. eine Glasplatte, auf dem Bade schwimmt. Die fertige Vergoldung wird mit Wasser gespült, dann getrocknet und gefirnifst. *Kp.*

F. Foerster. Ueber die Einwirkung von Säuren auf Glas[2]). — Ueber die vorliegende Untersuchung hat Verfasser bereits im Vorjahre an anderer Stelle[3]) berichtet; es ist daher hier nur auf das entsprechende Referat im Jahresbericht[4]) zu verweisen. *Kp.*

F. Foerster. Vergleichende Prüfung einiger Glassorten hinsichtlich ihres chemischen Verhaltens[5]). — Von den angewandten Prüfungsverfahren zur Untersuchung der verschiedenen Glassorten bestand auf Grund der vom Verfasser bei seinen früheren Arbeiten[6]) gesammelten Erfahrungen das erste darin, dafs die zu untersuchenden Gläser in Gestalt von Kolben oder Flaschen einer dreitägigen Vorbehandlung mit Wasser von 20° unterworfen wurden. Hierdurch werden alle durch die Verwitterung etwa bewirkten Oberflächenveränderungen beseitigt. Danach werden die Gläser sorgfältig gespült und wiederum eine Woche lang in einem Wasserbade bei einer constanten Temperatur von 20° mit Wasser behandelt. Nachdem das in Lösung gegangene Alkali durch Titration mit Hülfe von ätherischer Jodeosinlösung bestimmt worden ist, werden die Gläser drei Stunden lang mit Wasser unter häufigem Umrühren auf 80°

[1]) Techniker; Bayer. Ind. Gew.-Bl. **26**, 587; Ref.: Chem. Centr. **65**, II. 905. — [2]) Zeitschr. anal. Chem. **33**, 299—322. — [3]) Ber. **26**, 2915—2922. — [4]) JB. f. 1893, S. 468—469. — [5]) Zeitschr. anal. Chem. **33**, 381—396. — [6]) Vgl. JB. f. 1893, S. 468—469.

erhitzt und wieder die Menge des gelösten Alkalis ermittelt. Auf diese Weise wird, da das in Lösung gehende Alkali ein unmittelbares Mafs für die Menge der angegriffenen Glasmasse bildet, die *relative Angreifbarkeit* der Gläser durch Wasser, nicht aber ihre Löslichkeit bestimmt, da die gleichzeitig in Lösung gehende Kieselsäure vernachlässigt wird. Jedoch genügt nach den früheren Erfahrungen des Verfassers für eine vergleichende Beurtheilung der Gläser die Ermittelung der relativen Angreifbarkeit vollkommen. Um die *Angreifbarkeit der Gläser durch kaustische und kohlensaure Alkalien festzustellen*, werden die Kolben drei Stunden mit zweifach normaler, kieselsäurefreier Natronlauge und zweifach normaler Sodalösung in einem Paraffinbade auf 100° erhitzt und danach die Gewichtsabnahme der Kolben festgestellt. Da es unter Umständen von Interesse ist, auch das Verhalten des Glases gegen *überhitzten Wasserdampf* kennen zu lernen, so hat Verfasser die Gläser noch einer dritten Prüfung unterworfen, indem er dieselben in Form von cylindrischen Röhrenstücken mit Wasser in gut schliefsenden eisernen Röhren vier Stunden auf 190° erhitzte und danach einerseits die Menge des in Lösung gegangenen Alkalis, andererseits den Gewichtsverlust der von locker anhaftenden Zersetzungsproducten befreiten Röhrenstücke nach dem Trocknen bei 500 bis 550° bestimmte. Da die Menge dieser abwaschbaren Zersetzungsproducte bei ein und demselben Glase häufig verschieden gefunden wurde, so kann dieses Verfahren nur auf eine angenäherte Genauigkeit Anspruch machen. Die für das in Lösung gegangene Alkali erhaltenen Werthe stimmten dagegen unter einander gut überein. Nach den geschilderten Verfahren ist vom Verfasser eine Anzahl von Glassorten untersucht worden, welche sich theils bei früheren Untersuchungen schon als gut bewährt hatten, theils als Wasserstandsgläser oder sonst gebräuchliche Sorten dem Handel entnommen wurden. Es ergab sich, dafs das untersuchte Borosilicatglas und ein natronarmes Glas die gröfste Widerstandsfähigkeit gegen kaltes und heifses Wasser besafsen. Bei den Kalkalkaligläsern zeigte es sich, dafs die absolut vorhandene Menge des Alkalis für die Widerstandsfähigkeit wichtig ist, und dafs das Verhältnifs von Alkali zum Kalk und zur Kieselsäure erst dann von Bedeutung wird, wenn es sich um weniger gute Gläser handelt. Im Uebrigen ist es hinsichtlich der Angreifbarkeit besserer Gläser bedeutungslos, ob sie Kali- oder Natrongläser sind. Wird der Kalk eines Glases durch Bleioxyd ersetzt, so wächst die Angreifbarkeit bedeutend. Charakteristisch ist für ein Glas das Verhältnifs der durch kaltes und durch heifses Wasser

dem Glase entzogenen Alkalimengen. Dasselbe liegt für kalkreiche Gläser zwischen 2,6 bis 3,2, für kalkärmere Gläser zwischen 3 bis 4 und nimmt für die schlechteren Kalkgläser noch weit höhere Werthe an. Die Löslichkeit der Gläser in kaustischem Alkali nimmt im Allgemeinen mit der Angreifbarkeit durch Wasser zu; indessen zeigen sich auch deutliche Ausnahmen. So werden die borsäurehaltigen Gläser, welche gegen Wasser sehr widerstandsfähig sind, von freiem Alkali stark angegriffen. Noch weit weniger können zwischen der Einwirkung von Wasser und von Soda Vergleiche von allgemeiner Bedeutung gezogen werden. Gegen Wasser bei 190° erweisen sich die kalkreichen und zinkreichen Gläser widerstandsfähiger, als die kalkarmen und die kieselsäurereichen. Die bei 190° in Lösung gehenden Mengen Kieselsäure sind so beträchtlich, dafs sie zur Beurtheilung, besonders wenn es sich um Wasserstandsgläser handelt, mit herangezogen werden müssen. Jedoch ist darauf hinzuweisen, dafs zur Beurtheilung, ob eine Glassorte sich zur Verwendung als Wasserstandsglas eignet, nicht nur das chemische, sondern auch das Verhalten am Dampfkessel selbst mafsgebend sein mufs. Es werden Gläser der verschiedensten chemischen Zusammensetzung für diesen Zweck empfohlen. Es giebt bisher keine Glassorte, welche in jeder Beziehung brauchbar ist; vielmehr besitzen die einzelnen Glassorten ihre Vorzüge und ihre Mängel, so dafs man zu bestimmten Zwecken ein bestimmtes Glas wählen mufs. Unter den für den chemischen Gebrauch in Betracht kommenden Kalkgläsern ist dasjenige, welches sich Stas zu seinen Atomgewichtsbestimmungen herstellen liefs, das widerstandsfähigste und daher von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt wiederholt empfohlen worden. *Kp.*

F. Foerster. Ueber die Erscheinungen bei der Verwitterung der Gläser und bei der Zersetzung derselben durch Wasser [1]. — Das Wesentliche dieser Arbeit ist vom Verfasser bereits früher [2] mitgetheilt und im vorigen Jahrgange des Jahresberichtes [3] referirt worden. *Kp.*

Strontium. Baryum.

H. Weiske. Zur Frage über den Ersatz des Kalkes durch Strontium im thierischen Organismus [4]. — Verfasser wendet sich gegen eine Arbeit von E. Haselhoff [5], in welcher auf Grund

[1]) Zeitschr. anal. Chem. **33**, 322—335. — [2]) Ber. **26**, 2915—2922. — [3]) JB. f. 1893, S. 469. — [4]) Landw. Jahrb. **23**, 119—123. — [5]) Daselbst **22**, 851.

von Versuchen von J. König angenommen wird, dafs das Calcium im thierischen Organismus durch Strontium ersetzt werden könne. Dem gegenüber weist Verfasser auf ältere Versuche von ihm selbst und Anderen hin, nach welchen Strontium zwar in die Organe (Fleisch, Knochen u. s. f.) übergehen, nach denen aber ein Ersatz, d. h. eine physiologische Vertretung des Calciums durch Strontium, nicht angenommen werden kann. Trotzdem die Strontiumsalze an sich nicht giftig sind, gehen dennoch solche Thiere, welche an Stelle der Calciumsalze im Futter Strontiumsalze erhalten, schliefslich an Kalkarmuth zu Grunde. Die Beigabe von Strontium an Stelle von Calcium ist daher physiologisch bedeutungslos. *Kp.*

J. König. Zusammensetzung von Steinkohlen-Grubenwässern[1]. — Die schwefelsäurefreien Steinkohlen-Grubenwässer enthalten unter Umständen nicht unwesentliche Mengen Chlorbaryum und Chlorstrontium, deren Anwesenheit sich dadurch erklärt, dafs die unmittelbar unter und über der Kohlenschicht lagernden Gebirgsschichten der Devon-, Dyas- und Triasformation vielfach baryum- und strontiumhaltig sind. Aus demselben Grunde finden sich beide Elemente, besonders aber Strontium, auch in vielen Sool- und Mineralwässern, sowie im Meerwasser theils in Spuren, theils auch in wägbaren Mengen. Verfasser hat einige solcher Grubenwässer mit dem folgenden Ergebnifs analysirt. In 1 Liter sind enthalten:

Freie Kohlensäure	0,2036 g	0,0549 g	0,1394 g
Calciumbicarbonat	0	0,2540	0
Natriumbicarbonat	0,0702	0,0501	0,0189
Chlorbaryum	1,4504	0,0265	1,0490
Chlorstrontium	0,9111	0,2948	0,7535
Chlorcalcium	12,9804	2,2569	10,9183
Chlormagnesium	1,5806	0,9845	2,9823
Chlorkalium	1,7977	0,8289	1,6851
Chlornatrium	53,4418	28,2394	84,0006
Summe der Salze in 1 Liter	72,2322 g	32,9351 g	101,4077 g

Diese Wässer sind wegen ihres hohen Salzgehaltes als Trinkwässer nicht verwendbar; werden sie soweit verdünnt, dafs sie allenfalls genossen werden können, so wird auch die Anwesenheit des Chlorbaryums, trotz der specifischen Giftwirkung dieses Salzes, zu Bedenken keinen Anlafs geben. Denn durch die Verdünnung wird der Gehalt des Wassers an diesem Salze so verringert, dafs

[1] Zeitschr. angew. Chem. 1894, S. 389—391.

eine gesundheitliche Schädigung von demselben nicht mehr zu befürchten ist. Immerhin ist es rathsam, bei Begutachtungen der Schädlichkeit von Grubenwässern, diese, wenn sie keine oder nur sehr geringe Mengen von Schwefelsäure enthalten, auf die Anwesenheit von Baryum und Strontium zu untersuchen. — Auch das nicht seltene Vorkommen von Schwerspath in Steinkohlenklüften ist auf den Gehalt der Grubenwässer an Chlorbaryum zurückzuführen. *Kp.*

Theodore William Richards. Neubestimmung des Atomgewichtes von Baryum. Zweite Abhandlung. Analyse von Baryumchlorid [1]). — Die Untersuchung des Baryumchlorids war wegen der Löslichkeit des Chlorsilbers in Wasser weit schwieriger, als diejenige des Baryumbromids, welche Verfasser früher [2]) mitgetheilt hat. Das specifische Gewicht des wasserhaltigen, krystallisirten Chlorbaryums wurde zu 3,097, dasjenige des wasserfreien Salzes zu 3,856 gefunden. Wie das Bromid, so verliert auch das Chlorbaryum bei mäfsigem Glühen an der Luft geringe Mengen Halogen. Da das hierdurch entstehende Oxyd oder Carbonat durch Titration mit Salzsäure und Phenolphtaleïn und Methylorange genau ermittelt werden kann, so kann die bei der Entwässerung des Salzes eintretende hydrolytische Spaltung leicht corrigirt werden, und das Chlorbaryum giebt sonach eine befriedigende Grundlage für die Atomgewichtsbestimmung des Baryums ab. Die reinsten Proben Chlorbaryum wurden nach folgenden drei Methoden dargestellt. Nach der ersten wurde das mehrere Male aus Wasser umkrystallisirte Salz fünfmal nach einander aus seiner concentrirten Lösung mit starker Salzsäure gefällt. Der letzte Niederschlag wurde wieder aufgelöst und zweimal mit Alkohol gefällt, dann getrocknet und geschmolzen. Die Schmelze wurde in Wasser aufgelöst, von Baryumcarbonat abfiltrirt, mit Alkohol gefällt und schliefslich aus Wasser umkrystallisirt. Die zweite Hauptmenge Chlorbaryum wurde zur Zerstörung der Thioschwefelsäure mit Salzsäure zur Trockne gedampft, der Rückstand aufgelöst und, zuletzt unter Zusatz von Baryumhydroxyd, mit Schwefelwasserstoff behandelt. Nach mehrmaligem darauffolgenden Umkrystallisiren und Fällen mit Alkohol war das Salz frei von Calcium, Strontium, Kalium und Magnesium. Es wurde dann geglüht, aus Wasser umkrystallisirt, mit Salzsäure gefällt, schliefslich umkrystallisirt

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 6, 89—127; auch Chem. News 69, 64—66, 79—80, 91—92, 101—103, 112, 129, 136—137, 150—151, 164—165, 174—176. — [2]) JB. f. 1893, S. 11.

und bis zur Gewichtsconstanz der Luftfeuchtigkeit ausgesetzt. Die dritte Probe Chlorbaryum wurde aus Baryumcarbonat, welches zur Darstellung des Baryumbromids gedient hatte, und Salzsäure, welche zweimal aus Platingefäfsen destillirt worden war, dargestellt. — Das zu den Versuchen verwendete Silber wurde durch Reduction von Chlorsiber mit Natronlauge und Invertzucker gewonnen, dann geschmolzen, durch Elektrolyse gereinigt und wieder, theils auf Holzkohle, theils in Tiegeln aus Zuckerkohle, geschmolzen, wobei besondere Vorsichtsmafsregeln angewandt wurden, um zu verhüten, dafs das Silber Schwefel aus dem Leuchtgas, oder beim Abkühlen Sauerstoff aus der Luft aufnehme. Die Ueberführung von Chlorbaryum in Baryumsulfat ist für die Atomgewichtsbestimmung des Baryums unbrauchbar, einerseits weil eine merkliche Menge Chlorbaryum vom Baryumsulfat hartnäckig zurückgehalten wird, andererseits wegen der Löslichkeit von Baryumsulfat in Wasser und schliefslich, weil Baryumsulfat die letzten Spuren überschüssiger Säure und Wasser nur schwierig abgiebt. Die Atomgewichtsbestimmung des Verfassers beruhte daher auf der Bestimmung des Verhältnisses von Chlorsilber oder Silber zu Chlorbaryum. Zur Bestimmung der schon von Gay-Lussac, Mulder, Stas, Cooke erkannten Löslichkeit des Chlorsilbers wurden genaue Versuche angestellt, welche ergaben, dafs beim Eindampfen von Chlorsilberlösungen auf dem Wasserbade zwar Fehler entstehen, welche jedoch unter constanten Bedingungen constant sind, und dafs die Löslichkeit nicht vom Baryumnitrat, wohl aber von Silbernitrat und der Salpetersäure beeinflufst wird. Unter Beobachtung dieser Thatsachen wurde die Löslichkeit des Chlorsilbers in Wasser zu 1,5 mg im Liter gefunden. Bei Gegenwart von Salpetersäure steigt die Löslichkeit. In Wasser, welches überschüssiges Silbernitrat enthält, ist Chlorsilber vollkommen unlöslich. Verfasser vermochte wiederholt 1 Thl. Chlor in 30 Millionen Theilen Wasser zu entdecken durch Zufügen von Silbernitrat und Beobachtung der eintretenden Opalescenz der Lösung im starken Sonnenlicht Für die Bestimmung des Verhältnisses der Chloride von Silber und Baryum wurde die Analyse so ausgeführt, dafs eine Probe reinstes Chlorbaryum im Stickstoffstrom auf helle Rothgluth erhitzt wurde. Nach dem Erkalten wurde eine bestimmte Menge abgewogen, in Wasser gelöst, zur Correction des entstandenen Oxyds oder Carbonats mit Salzsäure titrirt, die Lösung mit Wasser verdünnt und allmählich im dunkeln Zimmer mit reinster verdünnter Silbernitratlösung in geringem Ueberschufs versetzt. Der Niederschlag wurde mehrere Tage gelegentlich in vollkommener

Dunkelheit mit der Flüssigkeit geschüttelt, danach abfiltrirt, gewaschen, bei 180° getrocknet, gewogen, geschmolzen und wieder gewogen. Bei der Bestimmung des Verhältnisses von Silber zu Chlorbaryum wurde nach mehreren Methoden verfahren, von welchen sich die zuletzt angewandte an die zweite Methode von Stas anlehnt. An der Luft geglühtes Chlorbaryum wurde in viel Wasser gelöst, der Chlorverlust durch Titration ausgeglichen und die Lösung mit einer Lösung von Silbernitrat in geringem Ueberschufs versetzt, zu welcher reinstes Silber genau abgewogen war. Der Niederschlag wurde geschüttelt und aus der klaren Lösung nach dem Absetzen zwei Proben abgezogen. Diese Proben wurden durch Zusatz von Salzsäure einerseits, Silbernitrat andererseits auf die Intensität der entstehenden Opalescenz verglichen; dann wurde so lange zu der Hauptlösung Salzsäure gefügt, bis die beiden abgezogenen Proben nach dem Versetzen mit Silbernitrat oder Salzsäure gleich intensive Opalescenz zeigten. Bei anderen Analysen wurde so verfahren, dafs das überschüssig zugesetzte Silber im Filtrat vom Chlorsilber durch Fällung mit Bromwasserstoff bestimmt wurde. — Aus der Bestimmung des Verhältnisses von Chlorbaryum zu Chlorsilber ergab sich im Mittel aus 10 mit den verschiedensten Präparaten von Chlorbaryum und unter mannigfaltigen Abänderungen der Methode ausgeführten Analysen das Atomgewicht des Baryums zu 137,439, bezogen auf Silber = 107,930 und Chlor = 35,456, mit einer gröfsten Abweichung der Einzelbestimmungen vom Mittel von + 0,042 und — 0,022. Aus dem Verhältnifs von Silber zu Chlorbaryum wurde der Mittelwerth aus 14 Versuchen zu 137,440 ermittelt. Die entsprechenden Abweichungen betrugen hier + 0,042 und — 0,057. Aus der Untersuchung des Brombaryums hatten sich die Atomgewichte Ba = 137,431 und 137,428 ergeben, so dafs das Gesammtmittel aus den vier Werthen = 137,434 ist. Der wahrscheinlichste Werth für das Atomgewicht des Baryums ist Ba = 137,44, bezogen auf O = 16; 137,10, bezogen auf O = 15,96; 136,41, bezogen auf O = 15,88. *Kp.*

W. F. Hillebrand. Das weitverbreitete Vorkommen von Baryum und Strontium in Silicatgesteinen [1]. — Durch zahlreiche Analysen von Eruptivgesteinen hat sich Verfasser davon überzeugt, dafs Baryum und Strontium in diesen Gesteinen, soweit sie in den Vereinigten Staaten vorkommen, weit verbreitet sind. Es ist daher anzunehmen, dafs dasselbe auch bei Eruptivgesteinen aufser-

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 16, 81—82.

amerikanischen Vorkommens der Fall sein wird. Bei den untersuchten Proben betrug die Menge eines jeden der beiden Oxyde gewöhnlich unter 0,1 Proc. Jedoch stieg sie bei gewissen Gesteinen von Colorado und Montana bis auf 0,76 Proc. Baryumoxyd und 0,37 Proc. Strontiumoxyd. *Kp.*

Technische Baryumpräparate [1]). — In der vorliegenden Fortsetzung einer früheren Arbeit [2]) wird die technische Gewinnung von *Schwefelbaryum* und *Baryumsuperoxyd* geschildert. Die Fabrikation von *Schwefelbaryum* aus Schwerspath und Kohle geschieht in der gleichen Weise und in denselben Schmelzöfen, wie bei der Herstellung von Chlorbaryum angegeben wurde; nur wird das Chlorcalcium fortgelassen und ein Bindemittel (z. B. Steinkohlentheer) zugesetzt. Die im Ofen teigig gewordene Mischung wird gut durchgerührt und nach beendeter Umsetzung in eiserne Kästen gezogen. Diese sind mit gut schliefsenden Deckeln versehen, um eine Zersetzung möglichst hintanzuhalten. Die frisch gezogenen Schmelzen haben bei richtiger Arbeit 65 bis 67 Proc. Schwefelbaryum und werden sofort zum Versand in Fässer gepackt. An feuchter Luft ballt sich das Präparat zusammen, indem es in Baryumhydroxyd und Baryumsulfhydrat umgewandelt wird. Die analytische Controle des Betriebes beschränkt sich auf die Ermittelung der Rohschmelzen an Schwefelbaryum durch Bestimmung des Baryums, welches bei der Behandlung der Schmelze mit heifsem Wasser und Salzsäure in Lösung geht. Die Darstellung des *Baryumsuperoxyds* zerfällt in zwei Abschnitte, in die Darstellung von *Baryumnitrat* und in die Umwandlung desselben in *Baryumsuperoxyd.* Zur Darstellung von Baryumnitrat wird Chlorbaryum in eisernen Kesseln gelöst, die klare Lösung in kupferne Blasen abgezogen, zum Sieden erhitzt und mit Natronsalpeter in festen Stücken versetzt. Das ausfallende, schwer lösliche Baryumnitrat wird abgezogen, zum Abtropfen hingestellt, durch Abspülen mit Wasser möglichst von anhaftender Mutterlauge befreit und in grofsen verbleiten Holzkästen umkrystallisirt. Die nach beendeter Krystallisation, welche je nach der Jahreszeit zwei bis vier Tage in Anspruch nimmt, aus den Kästen herausgeschlagenen Krystalle kommen auf Abtropfkästen und werden danach mit kaltem Wasser abgespült. Die Mutterlaugen werden bei der erneuten Fabrikation wieder verwerthet. Zur Fabrikation des *Baryumsuperoxyds* selbst sind wieder zwei getrennte Operationen nothwendig, das Glühen des Baryumnitrats

---

[1]) Chemikerzeit. **18**, 67—68. — [2]) JB. f. 1893, S. 470.

und die Ueberführung des Glühproductes in Baryumsuperoxyd. Das Glühen des Salzes wird in Tiegeln aus Chamotte oder Thon in einem Herde aus feuerfestem Material vorgenommen. Die Tiegel werden mittelst eines Deckels verschlossen und die Glühhitze gut regulirt, um ein Zerspringen der Tiegel zu vermeiden. Nach vierstündigem Erhitzen kommt der Tiegelinhalt in Fluſs und bleibt etwa drei Stunden darin. Danach wird er dick und hart. Sobald dieser Punkt erreicht ist, läſst man den Ofen abbrennen. Die erkalteten Kuchen werden in Stücke zerschlagen und diese sofort in guſseiserne Röhren gefüllt, um zur Darstellung des Superoxyds zu dienen. Diese wird mit allen technischen Einzelheiten beschrieben, auf welche hier nur verwiesen werden kann. Die Rohre mit dem Baryumoxyd werden in einem besonders eingerichteten Ofen drei bis vier Stunden auf dunkle Rothgluth erhitzt, während ein kohlensäure- und wasserfreier Luftstrom über das Material geleitet wird. Nach beendeter Operation wird dasselbe sortirt, da nur die Stücke, welche eine grünliche Färbung zeigen, als Baryumsuperoxyd zu betrachten sind. Die weiſsen und grauen Stücke werden sorgfältig ausgelesen und gehen in die Fabrikation zurück. Die sortirten Stücke dagegen werden gemahlen, gesiebt und in mit Papier ausgesetzte Fässer verpackt. Seine Hauptanwendung findet das Baryumsuperoxyd als Bleichmittel und zur Darstellung von Wasserstoffsuperoxyd. *Kp.*

Berthelot und Matignon. Ueber Stickstoffbaryum [1]. — *Stickstoffbaryum* wurde durch Zersetzung einer Lösung von Stickstoffammonium mit der äquivalenten Menge Baryumhydroxyd und Eindampfen der Lösung im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur dargestellt. Das Salz N_6Ba wird in wohlausgebildeten, wasserfreien Krystallen erhalten. Die Lösungswärme pro Gramm-Molekel des gelösten Salzes betrug — 7,8 cal. *Kp.*

Casimir von Woyczynski. Ueber die künstliche Darstellung der dem Apatit und der Thomasschlacke analog zusammengesetzten Baryum- und Strontiumverbindungen [2]. — Eine aus 1,88 g Phosphor durch Oxydation mit Salpetersäure dargestellte, wässerige Lösung von Phosphorsäure wurde mit 26,24 g Baryumnitrat, gelöst in mit Salpetersäure angesäuertem Wasser, und mit 0,7 g einer 57 proc. Fluſssäure in einer Platinschale zusammengebracht. Beim vorsichtigen Neutralisiren mit Ammoniak schied sich ein krystallinischer Niederschlag ab, welcher durch Um-

---

[1] Ann. chim. phys. [7] 2, 144; Bull. soc. chim. [3] 11, 744. — [2] Zeitschr. anorg. Chem. 6, 310—311.

krystallisiren in gröfseren Krystallen von den bekannten Formen des Apatits erhalten wurde und die Zusammensetzung $3(Ba_3P_2O_8)BaFl_2$ eines *Baryumapatits* zeigte. In der gleichen Weise gelingt die Darstellung des *Strontiumapatits* $3(Sr_3P_2O_8)SrFl_2$. Zur Darstellung der der Thomasschlacke entsprechenden Baryum- und Strontiumverbindungen $Ba_3(PO_4)_2 . BaO$ und $Sr_3(PO_4)_2 . SrO$ wurde folgendermafsen verfahren: 14 g Baryumoxydhydrat (15 g Strontiumoxydhydrat) wurden mit 4 g (7 g) Aetznatron im Silbertiegel verschmolzen und dann 5 g (6 g) Natriumphosphat eingetragen. Sofort krystallisirten kleine quadratische Tafeln aus, welche nicht ohne Zersetzung von der Schmelzmasse getrennt, immerhin durch Auskochen mit Wasser aber von dem gröfsten Theil derselben befreit werden konnten. Entsprechend der Unmöglichkeit, diese Reactionsproducte zu reinigen, lassen die Analysenergebnisse zu wünschen übrig. *Kp.*

Henri Moissan. Untersuchung des krystallisirten Baryum- und Strontiumcarbids[1]). — Im Verfolg seiner Untersuchung des Calciumcarbids hat Verfasser die entsprechenden Verbindungen von Baryum und Strontium dargestellt. 50 g Baryumoxyd und 30 g Zuckerkohle oder 150 g Baryumcarbonat und 25 g Zuckerkohle werden innig gemischt und im Kohletiegel 15 bis 20 Minuten lang mit einem Strom von 350 Amp. und 70 Volt erhitzt. Nach dem Abkühlen erhält man eine schwarze, geschmolzene, leicht zerbrechliche Masse von *Baryumcarbid*, C_2Ba, welche an den Bruchflächen grofse, lamellenförmige Krystalle aufweist und die Dichte 3,75 besitzt. Das Baryumcarbid schmilzt am leichtesten von den Carbiden der Erdalkalimetalle. Die Bereitung des *Strontiumcarbids*, C_2Sr, ist die analoge. Die entsprechenden Mengen sind 120 g Strontiumoxyd auf 30 g Zuckerkohle oder 150 g Strontiumcarbonat auf 50 g Zuckerkohle. Auch dieses Carbid ist eine schwarze Masse von krystallinischem Bruch, welche braunrothe Krystalle einschliefst; die Dichte ist = 3,19. Beide Carbide zersetzen sich mit Wasser unter Bildung der entsprechenden Oxydhydrate und von reinem Acetylen. Concentrirte und verdünnte Säuren wirken in der gleichen Weise ein, wie auf Calciumcarbid. Mit gasförmigen Halogenwasserstoffsäuren und Halogenen reagiren sie heftig und unter Feuererscheinung, wenn die Entzündungstemperatur erreicht ist. Dieselbe ist für C_2Ca resp. C_2Sr resp. C_2Ba im Chlorgas 245° resp. 197° resp. 140°, im Bromdampf 350° resp. 174° resp. 130°, im Joddampf 305° resp. 182° resp.

[1]) Compt. rend. **118**, 683—686; Bull. soc. chim. [3] **11**, 1007—1010.

122°. Die Einwirkung des Sauerstoffs ist gleichfalls energisch, erfolgt aber erst beim Erweichungspunkt des Glases. Schwefel wandelt beide Carbide bei Temperaturen zwischen dem Schmelzpunkte des Schwefels und 500° unter Erglühen in Schwefelkohlenstoff und die entsprechenden Sulfide um. Selen und Phosphor verhalten sich ähnlich. Arsen reagirt weniger leicht und erst bei höherer Temperatur. Stickstoff, Silicium und Bor wirken dagegen selbst bei Temperaturen von 1000 bis 1200° nicht ein. Wie die Erdalkalimetalle, so geben anscheinend auch die Alkalimetalle bei einer etwas weniger hohen Temperatur Carbide. Indem nach den oben angegebenen Bedingungen gearbeitet wurde, entstanden schwarze, überschüssige Kohle enthaltende Gemische, welche mit Wasser eine geringe Menge von Acetylen entwickelten, aber weder eine constante Zusammensetzung, noch eine Spur von Krystallisation besafsen. *Kp.*

Bor, Aluminium, Cer.

C. Montemartini. Dimorphie des Kaliumfluoborats [1]. — Fügt man zu einer genügend concentrirten Lösung von Flufssäure Borsäure und hierauf die nothwendige Menge Kaliumcarbonat, um alles Bor in *Borfluorkalium* zu verwandeln, so fällt dieses Salz in gelatinöser Form aus, die sich auch nicht ändert, d. h. krystallinisch wird, wenn man einige Zeit kocht. Sammelt man das gelatinöse Salz auf einem Filter, prefst es gut aus und trocknet es dann bei 100°, so verwandelt es sich in ein krystallinisches Pulver. Unter dem Mikroskope bildet dasselbe allerdings sehr kleine Krystalle des monometrischen Systems. Die zweite Form des Kaliumfluoborats erhält man, wenn man eine Lösung des Salzes in der Kälte langsam verdunsten läfst. Die so gewonnenen Krystalle sind farblos, glänzend, durchscheinend, sehr klein, aber so gut ausgebildet, dafs sie krystallographisch untersucht werden konnten. Sie gehören dem trimetrischen Systeme an. *Tr.*

Wm. P. Mason. Die Borsäurewerke zu Lardarelo [2]. — Unter diesem Titel beschreibt Verfasser seine Reise nach Lardarelo und giebt eine nichts Neues bietende Beschreibung der berühmten Borsäurewerke. *Tr.*

Sigmund Waldbott. Flüchtigkeit des Borax [3]. — Wird entwässerter Borax im Tiegel längere Zeit mit der Gebläseflamme

---

[1] Gazz. chim. ital. **24**, I, 478—480; Accad. dei Lincei Rend. [5] 3, I, 339—392. — [2] Amer. Chem. Soc. J. **16**, 538—540. — [3] Daselbst, S. 410—418.

oder auch schon mit dem Bunsenbrenner erhitzt, so ist ein Gewichtsverlust wahrnehmbar, und zwar hängt dieser einzig und allein von der Oberfläche des geschmolzenen Boraxglases ab. Der hinterbleibende Rückstand entspricht noch genau der Formel $Na_2B_4O_7$, ein Beweis, dafs der Borax als solcher flüchtig ist und leicht sich dissociirt. Der Gewichtsverlust wird vermehrt durch die Intensität und die Zeit des Erhitzens. Bei Weifsgluth im unbedeckten Tiegel entweichen schwere Dämpfe aus der Oberfläche des geschmolzenen Boraxglases und wenn man das Erhitzen lange fortsetzt, so ist der Gewichtsverlust schon sehr auffallend grofs. Verfasser hat nun auch die Frage zu entscheiden gesucht, ob dieses Verhalten des Borax nicht auch Einflufs auf die Genauigkeit der Borsäurebestimmungen nach H. Rose und G. Schaffgotsch haben kann; es hat sich jedoch gezeigt, dafs hierdurch keine grofsen Fehler bedingt sein können. Bei 1410° verloren 12,3036 g Boraxglas nach 60 stündigem Erhitzen 6,026 g = 48,98 Proc., bei 1350° und 48 stündigem Erhitzen betrug der Gewichtsverlust bei 5,7698 g Substanz 22,40 Proc., bei 954° und dreistündigem Erhitzen für 7,5803 g Substanz 1,47 Proc. *Tr.*

Lyman F. Kebler. Ueber die Reaction zwischen Borax, Carbonaten und mehrwerthigen Alkoholen, sowie über die Zusammensetzung des Borax[1]). — Von verschiedenen Seiten ist die Beobachtung gemacht worden, dafs eine saure Reaction entsteht, wenn man Borax in Glycerin oder in anderen mehrwerthigen Alkoholen löst. Ferner hat Rose festgestellt, dafs Borax durch Wasser zersetzt wird, denn starke Lösungen dieses Salzes geben mit Silberlösung Silberborat, verdünnte Lösungen fällen Silberoxyd. Die oben erwähnte saure Reaction rührt höchst wahrscheinlich davon her, dafs Borax in Natriummetaborat und Borsäureanhydrid verwandelt wird und letzteres mit Wasser dann Borsäure bildet. Bei Abwesenheit von Wasser kann also keine saure Reaction eintreten, was Verfasser auch durch entsprechende Versuche bestätigte. Hieraus erklärt sich auch, warum beim Mischen von Borax, Natriumbicarbonat und Glycerin normales Natriumcarbonat und Kohlensäure entsteht:

$$2\,C_3H_5(OH)_3 + Na_2B_4O_7 + 3\,H_2O = 2\,C_3H_5(OH)_3 + 2\,H_2BO_3 + 2\,NaBO_2$$
$$3\,Na_2CO_3 + 2\,H_3BO_3 = 2\,Na_3BO_3 + 3\,CO_2 + 3\,H_2O.$$

Glycerin spielt einfach eine katalytische Rolle, ähnlich wie es Schwefelsäure bei der Aetherbildung aus Alkohol thut. *Tr.*

---

[1]) J. Frankl. Inst. **138**, 236—239.

G. Rousseau und H. Allaire. Neue Untersuchungen über die Chlorboracite [1]). — Verfasser haben chlorirte Boracite erhalten, indem sie die für den Chloroboracit des Eisens beschriebene Methode anwandten und Metallchloride in Dampfform auf den Boronatrocalcit reagiren liefsen. Die so gewonnenen Producte schliefsen immer noch 0,8 bis 1,2 Proc. des isomorphen Kalksalzes beigemischt ein. Alle diese substituirten Boracite krystallisiren in Würfeln, Tetraëdern oder in Dodekaëdern und reagiren auf das polarisirte Licht. Die optischen Untersuchungen zeigen, dafs diese Krystalle Aggregate bilden, die identisch sind mit denen des natürlichen Boracites. *Boracit vom Zink*, $6\,ZnO, 8\,Bo_2O_3 . ZnCl_2$, erhält man, wenn man Chlorzinkdämpfe auf Borax einwirken läfst, der zu dunkler Rothgluth in einem Glasrohre erhitzt wird oder indem man eine äquimolekulare Mischung von Chlorzink und Chlornatrium erhitzt und dann Borsäure, sowie etwas Borax zufügt. *Boracit vom Cadmium*, $6\,CdO . 8\,Bo_2O_3 . CdCl_2$. Man erhitzt eine Mischung von Boronatrocalcit mit Metall in einem zur Rothgluth erhitzten Rohre im trockenen Chlorstrome. *Boracit vom Nickel*, $6\,NiO . 8\,Bo_2O_3 . NiCl_2$. Analog der Cadmiumverbindung dargestellt. *Boracit vom Kobalt*, $6\,CoO . 8\,Bo_2O_3 . CoCl_2$. *Boracit vom Mangan*, $6\,MnO . 8\,Bo_2O_3 . MnCl_2$. *Tr.*

G. Rousseau und H. Allaire. Neue Untersuchungen über die Bromboracite [2]). — Verfasser haben eine Reihe von bromirten Boraciten dargestellt, indem sie nach einer früher schon beschriebenen Methode (JB. f. 1893, S. 519) Bromdampf auf eine Mischung von Metall und Boronatrocalcit bei Rothgluth einwirken liefsen. *Bromirter Magnesiumboracit*, $6\,MgO, 8\,Bo_2O_3, MgBr_2$, wurde nach der genannten Methode gewonnen. Reiner erhält man ihn nach der Methode von Heintz, wenn man in einem Platintiegel eine äquimolekulare Mischung von $MgBr_2$ und $NaBr$ mit wenig Borax und Borsäure zur Rothgluth erhitzt. Die Verbindung krystallisirt in farblosen Würfeln und in Tetraëdern. *Bromirter Zinkboracit*, $6\,ZnO, 8\,Bo_2O_3, ZnBr_2$. Auch hier giebt die Heintz'sche Methode bessere Resultate. Die Verbindung besteht aus einem Gemisch von Tetraëdern, Dodekaëdern und Würfeln. *Bromirter Cadmiumboracit*, $6\,CdO, 8\,Bo_2O_3, CdBr_2$. Diese wie die folgenden Verbindungen stellt man durch Einwirkung von Brom auf eine Mischung von Metall und getrocknetem Boronatrocalcit dar, die man zur Rothgluth in einem Verbrennungsrohre erhitzt. Farblose Tetraëder und Dodekaëder. *Bromirter Manganboracit*,

[1]) Compt. rend. **118**, 1255—1257. — [2]) Daselbst **119**, 71—73.

6 MnO, 8 Bo_2O_3, $MnBr_2$. Farblose Würfel und Tetraëder. *Bromirter Kobaltboracit*, 6 CoO, 8 Bo_2O_3, $CoBr_2$. Grüne, violett reflectirende Tetraëder und Dodekaëder. *Bromirter Nickelboracit*, 6 NiO, 8 Bo_2O_3, $NiBr_2$. Gelbe Tetraëder und Dodekaëder. Alle Verbindungen mit Ausnahme derjenigen, die nach der Heintz'schen Methode erhalten sind, enthalten 1 Proc. Calcium, das aus dem Boronatrocalcit stammte. *Tr.*

Henry Moissan. Darstellung und Eigenschaften von Borcarbid[1]). — Wenn man Bor auf Kohlenstoff bei der Temperatur des elektrischen Ofens reagiren läfst, so bilden sich zwei Borcarbide, von denen das eine beständig ist und der Formel Bo_6C entspricht, während das andere von einer Mischung von chlorsaurem Kalium und Salpetersäure angegriffen wird. Das erstgenannte Carbid bildet sich, wenn man den elektrischen Funken überspringen läfst zwischen zwei Kohlen, die sich in einer Mischung von Borsäure und Aluminiumsilicat befinden, ferner wenn man eine kleine Menge Bor mitten in dem elektrischen Flammenbogen aufstellt, oder wenn man auf ca. 3500° reines Bor in einem verschlossenen Kohletiegel im elektrischen Ofen erhitzt, und schliefslich bildet es sich auch inmitten geschmolzener Metalle, z. B. wenn man im Kohletiegel borhaltiges Eisen erhitzt. Auch geschmolzenes Silber und Kupfer lassen sich anstatt Eisen verwenden. Um den Borkohlenstoff direct darzustellen, erhitzt man fünf bis sechs Minuten 66 Thle. amorphes Bor und 12 Thle. Zuckerkohle mit einem Strom von 250 bis 300 Amp. und 70 Volt. Nach dem Erkalten wird die graphitähnliche Masse erst mit rauchender Salpetersäure und schliefslich wiederholt mit Salpetersäure und chlorsaurem Kalium behandelt. Um den Borkohlenstoff durch Lösen in Boreisen zu gewinnen, fügt man zu Eisen einen Ueberschufs von Bor und Kohle, erhitzt im elektrischen Ofen und behandelt dann den Regulus mit Königswasser. Noch bessere Resultate liefern geschmolzenes Silber bezw. Kupfer an Stelle von Eisen. Bei Kupfer erhält man den Borkohlenstoff in glänzenden Krystallen von grofser Reinheit. Der *Borkohlenstoff*, Bo_6C, ist von grofser Härte und sehr beständig, er bildet schwarze, glänzende Krystalle vom spec. Gew. 2,51. Von Chlor wird er unterhalb 1000° angegriffen, Brom und Jod sind jedoch ohne Einwirkung auf ihn. In Sauerstoff auf 1000° erhitzt, verbrennt er langsam, aber schwerer als Diamant. Mineralsäuren greifen ihn nicht an, bei Rothgluth wird er jedoch von geschmolzenem Kaliumnatriumcarbonat an-

[1]) Compt. rend. **118**, 556—560; Bull. soc. chim. [3] **11**, 998—1002.

gegriffen. Der Borkohlenstoff ist härter als Siliciumkohlenstoff, man kann mit seinem Pulver Diamanten schleifen. *Tr.*

Henry Moissan. Reduction der Thonerde durch Kohle[1]. — Die bisher allgemein übliche Ansicht, die Thonerde gehöre zu den nicht reducirbaren Oxyden, trifft nicht zu. Bringt man z. B. Korundkrystalle in einem Schiffchen in das Kohlerohr eines elektrischen Ofens und erhitzt denselben mit einem Strome von 1200 Amp. und 80 Volt, so verflüchtigt sich die Thonerde in wenigen Minuten, während das Kohlerohr an beiden Enden einen krystallinischen Filz von Graphit und Thonerde aufweist, in dessen Innerem sich Kugeln von 2 bis 3 mm Durchmesser von metallischem Aluminium befinden. Bringt man ein einseitig geschlossenes Kohlerohr, das Thonerde enthält, in einen elektrischen Ofen und erhitzt mit einem Strome von 300 Amp. und 65 Volt, so entweichen Dämpfe, die sich als Aluminiumoxyd verdichten. Diese Thonerde schliefst gleichfalls kleine Aluminiumkügelchen ein. Im Kohlerohre befindet sich am untersten Ende, wo es am meisten erhitzt worden war, eine Mischung von Aluminium und dem Carbid dieses Metalles, C_3Al_4. Es geht aus diesen Versuchen hervor, dafs das flüssige Aluminium durch Kohle nur dann reducirt wird, wenn die Dämpfe dieser beiden Körper auf sehr hohe Temperatur gebracht werden. In diesem Falle giebt die Thonerde ihren Sauerstoff ab und liefert Aluminium, das sich theilweise carburirt. *Tr.*

H. N. Warren. Reduction der Thonerde und schwer schmelzbarer Erden durch Wasserstoff[2]. — Die betreffenden Erden wurden in einer dünnen Röhre von Kalk mittelst einer Knallgasflamme erhitzt, darauf wird etwa zehn Minuten lang ein Wasserstoffstrom durch die Röhre geleitet. Nur ein intensiver Wasserstoffstrom führte die Bildung von Metall herbei; bei langsamem Hindurchleiten kam dieselbe lediglich deshalb nicht zu Stande, weil der sich bildende Wasserdampf nicht schnell genug mit fortgerissen wurde, sondern auf den bereits reducirten Antheil wiederum einwirken konnte. Die Kalkröhre wurde durch den Gebrauch bald zerstört, indem die Bildung leicht schmelzender Verbindungen mit den Oxyden ihr Material verbrauchte. In der angegebenen Weise wurden gewonnen: Aluminium, Beryllium, Zirkonium, Chrom, Wolfram und Molybdän. Gemische von Oxyden wurden zum Theil ebenfalls untersucht und z. B. Aluminiumbronze dargestellt. Silicium und Magnesium konnten nach dieser Methode indessen nicht erhalten werden. *Sf.*

---

[1]) Compt. rend. **119**, 935—937. — [2]) Chem. News **70**, 102.

Jos. W. Richards. Dichte einiger geschmolzener Salze[1]). — Bei der Gewinnung von Aluminium löst man calcinirte Thonerde in einem Bade von geschmolzenem Kryolith oder einem solchen von geschmolzenem Kryolith und Fluoraluminium und leitet den elektrischen Strom mit Kohleelektroden hindurch. Verfasser hat nun die Frage aufgeworfen: Wenn das specifische Gewicht von Aluminium 2,7 und das von Kryolith 3, wie ist es möglich, daſs geschmolzener Kryolith über das geschmolzene Aluminium flieſst? Er hat zu diesem Zwecke die specifischen Gewichte der geschmolzenen Substanzen und dann dieselben nach dem Erkalten bestimmt. Im geschmolzenen Zustande ergaben sich folgende Zahlen: Handelsaluminium 2,54, Kryolith von Grönland 2,08, Kryolith, der Aluminiumoxyd enthält, so viel er zu lösen vermag, 2,35, Kryolith und Aluminiumfluoridgemisch entsprechend der Formel $Al_2Fl_6 . 3 NaFl$ 1,97, dasselbe Gemisch mit Thonerde 2,14. Die specifischen Gewichte der einzelnen Producte nach dem Erkalten ergaben sich in derselben Reihenfolge wie bei den geschmolzenen Stoffen zu 2,66, 2,92, 2,90, 2,96 und 2,98. *Tr.*

Henry Moissan. Unreinheiten des technischen Aluminiums[2]). — Das nach den verschiedenen elektrolytischen Processen dargestellte Aluminium ist mit Eisen und Silicium verunreinigt, von denen das erstere aus dem verarbeiteten Mineral, den Elektroden und dem Tiegel stammt, während das Silicium zum Theil von den Elektroden und dem Tiegel, vor Allem aber aus dem Mineral herrührt. Silicium scheint weniger nachtheiligen Einfluſs zu haben als das Eisen, das sich aber durch sorgfältig gearbeitete Elektroden und Tiegel, sowie besonders reines Ausgangsmaterial ziemlich vermeiden läſst. Auſser diesen beiden Verunreinigungen hat Verfasser noch Stickstoff und Kohlenstoff im elektrolytisch dargestellten Aluminium festgestellt. Beim Auflösen von industriellem Aluminium in reiner 10 proc. Kalilauge wird neben Wasserstoff auch Ammoniak entwickelt, das sich durch Neſsler's Reagens nachweisen läſst. Leitet man in geschmolzenes Aluminium Stickstoffgas, so zeigt das Metall eine kleine Verminderung in seinem Verhalten beim Bruch und Zug. Viel gröſser als die Menge des Stickstoffs ist diejenige des Kohlenstoffs, der zurückbleibt, wenn man Aluminium mit Salzsäuregas in Lösung bringt. Verfasser fand bei seinen Versuchen 0,08 bis 0,108 Proc. C. Die Verminderung an Zug- und Bruchfestigkeit ist bei carburirtem Aluminium

[1]) J. Frankl. Inst. 138, 51. — [2]) Compt. rend. 119, 12—15; Bull. soc. chim. [3] 11, 1021—1024.

viel auffallender, als wenn das Aluminium mit Stickstoff behandelt war. *Tr.*

A. Bauer und X. Schmidlechner. Verfahren zum Löthen von Aluminium [1]). — Die zu verbindenden Theile des Aluminiums werden ohne Aufschaben mit Kieselfluorwasserstoffsäure gereinigt und die Löthstellen ziemlich stark erhitzt; dann erfolgt das Löthen mit einem Loth je nach Härte, bestehend aus 1 Thl. Wismuth, 2 bis 10 Thln. Kupfer und 89 bis 97 Thln. Zinn. Als Löthmittel dient eine Lösung von Stearinöl in Benzin oder Benzol (Verhältnifs 2:1). *Op.*

A. Räder. Löthmetall zum Löthen von Aluminium [2]). — Das Löthmetall besteht aus einer Legirung von Cadmium bis zu 50 Proc., Zink bis 20 Proc. und Zinn bis 30 Proc., je nach den an dasselbe gestellten Anforderungen. *Op.*

M. Dennstedt. Verfahren zum Ueberziehen von Aluminium mit anderen Metallen [3]). — Aluminium, das amalgamirt sein kann, wird zunächst in eine Flüssigkeit, welche dasselbe angreift, z. B. Kalilauge, getaucht und dann sofort, während noch eine dünne Schicht dieser Flüssigkeit an ihm haftet, in eine Salzlösung desjenigen Metalles gebracht, welches niedergeschlagen werden soll. *Op.*

Christian Göttig. Ueber ein neues Verfahren zur Erzeugung von Metallniederschlägen, welches sich besonders zur metallischen Ueberziehung des Aluminiums eignet [4]). — Da bekanntlich das Aluminium sich sehr schlecht mit anderen Metallen, sei es auf galvanischem Wege oder durch das sogenannte Verreiben, überziehen läfst, so bieten die Versuche des Verfassers, die eine Verkupferung bezw. Verzinnung des Aluminiums bezwecken, grofses Interesse. Eine haltbare Kupferschicht schlägt sich auf dem Aluminium nieder, wenn man dasselbe mit einer concentrirten Kupfervitriollösung und Stanniolpapier verreibt. Momentan gleichmäfsig verkupfert wird das Aluminium, wenn man es mit Kupfersulfatlösung und Schlämmkreide verreibt, Mennigpulver anstatt Schlämmkreide giebt einen ungleichmäfsigen Bezug. Taucht man Aluminium, das einen dünnen Kupferüberzug besitzt, in eine verdünnte Kupfersulfatlösung, so wird der Bezug allmählich dicker. Einen dünnen Zinnbezug erhält man auf Aluminium, wenn man dasselbe mit einer sehr verdünnten Lösung von Pinksalz mit einer Messingbürste reibt. Ein mit Kupfer bezogenes Aluminium läfst

[1]) D. R.-P. Nr. 72684. — [2]) D. R.-P. Nr. 72683. — [3]) D. R.-P. Nr. 72773. — [4]) Ber. 27, 1824—1826.

sich weiterhin mittelst Zinnsalz verzinnen. Verfasser folgert aus seinen Versuchen, daſs man nur dann einen Metallüberzug auf dem Aluminium erhält, wenn das Reibemittel mit dem Aluminium und der Salzlösung eine galvanische Kette bildet, bei der das Aluminium zur Kathode wird. Der Metallüberzug entsteht um so leichter, je mehr das Aluminium negativ elektrisch gemacht wird durch Reibemittel und Salzlösung. *Tr.*

G. Fr. Andrews. Ueber Aluminium[1]). — Verfasser hat verschiedene Legirungen von Aluminium dargestellt mit Bezug auf ihre Verwendung für den Juwelier. Er stellte verschiedene Goldlegirungen dar; eine solche, die 50 Proc. Gold, 45 Proc. Kupfer und 5 Proc. Aluminium enthielt, glich in Farbe und Politur dem 14 karätigen Golde. Dargestellt wurden ferner Legirungen von Aluminium mit Silber bezw. mit Nickel. Erstere haben keinen Werth, letztere eignen sich zu decorativen Zwecken. Schlieſslich erwähnt Verfasser noch, daſs sich Aluminium ohne jede Löthflüssigkeit löthen läſst, ferner daſs man es beim Schmelzen nicht viel über seinen Schmelzpunkt erhitzen soll und daſs man es am besten reinigt, indem man es erst in Pottaschelösung taucht und dann mit einer Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure wäscht. *Tr.*

Ch. Schmitz. Untersuchung über die etwaige Giftigkeit des Aluminiums[2]). — Verfasser berichtet in seiner Dissertation über Versuche, die er mit essigsaurem Aluminium [$Al(C_2H_3O_2)_3$] an einem Hunde ausgeführt hat. Ein Hund vertrug binnen sechs Tagen ohne Störung oder Unbehagen eine Menge von 99 g des Salzes mit 13,17 Al. Als ein Hund, sowie ein Kaninchen officinellen Liquor Aluminii acetici, der mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt war, erhielten, erbrach es der Hund ohne üble Folgen, während das Kaninchen Durchfälle bekam und abmagerte. Verfasser selbst nahm binnen 31 Tagen 560 Tropfen oder 28 g des Liquor ein. Er beobachtete an sich Diarrhöe als vermuthliche Wirkung der Essigsäure, sowie Ermattung. Der Harn zeigte nur geringe Spuren von Aluminium. Als einem Hunde 4 ccm des Liquor subcutan wiederholt eingespritzt wurden, konnte auſser vorübergehender Schmerzhaftigkeit und Abscedirung der Injectionsstelle keine sonstige Wirkung beobachtet werden. *Tr.*

P. Askenasy. Darstellung von Aluminiumchlorid[3]). — Aluminiumchlorid läſst sich auch im Groſsen direct aus Aluminium

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 16, 485—487. — [2]) Ref.: Hyg. Rundsch. 4, 33—34. — [3]) D. R.-P. Nr. 76909.

und Salzsäure herstellen, ohne dafs eine starke Wärmezuführung der eingeleiteten Reaction nöthig wäre. In dem unteren, röhrenförmigen, verengten Theile eines Gefäfses befindet sich das zu verarbeitende Aluminium, in das durch ein Rohr das Salzsäuregas eingeleitet wird. Das Gefäfs wird zweckmäfsig in ein Schwefelbad gesetzt. Ist die Reaction im Gange, so condensirt sich das entstandene Chloraluminium im oberen, weiteren Theile des ersten Gefäfses, während der Wasserstoff durch ein zweites Rohr entweichen kann. *Op.*

Joseph Heibling. Darstellung von Thonerde aus Thon[1]. — Um aus Thonen Thonerde zu fabriciren, verfährt Verfasser in folgender Weise. Nachdem man den Gehalt des Thones an Thonerde ermittelt hat, giebt man für jedes Molekül Thonerde 3 Mol. Ammoniumsulfat und 1 Mol. Kaliumsulfat zu dem Thon, knetet das Ganze, formt Ziegel daraus und erhitzt dieselben auf 270 bis 280° C. Bei dieser Temperatur bildet sich aus dem Ammoniumsulfat unter Abspaltung von Ammoniak saures schwefelsaures Ammon. Das saure Ammonsulfat bewirkt nun die Bildung von saurem Kaliumsulfat und dieses bildet bei der erwähnten Temperatur Alaun. Die den Alaun enthaltenden Ziegel werden dann mit Wasser ausgezogen, die dabei resultirende Kieselsäure findet Verwendung zur Cementbereitung. Durch wiederholtes Umkrystallisiren kann man den Alaun von Eisen befreien, aus seiner Lösung kann man andererseits mittelst des oben erwähnten Ammoniaks auch Thonerde ausfällen. Das so gewonnene Aluminiumoxyd ist leider gelatinös. Um es körnig zu erhalten, läfst man den Alaun ausgebreitet in Berührung kommen mit heifsem, feuchtem Ammoniak, das vom Erhitzen der Ziegel stammt. Hierbei wandelt sich der Alaun in eine Mischung von Ammoniumsulfat, Kaliumsulfat und körnige Thonerde um, die sich leicht auswaschen läfst. *Tr.*

A. A. Noyes und W. R. Whitney. Kryoskopische Untersuchungen mit Aluminaten und Boraten von Alkalimetallen[2]. — Verfasser sucht zunächst auf kryoskopischem Wege, indem er im Beckmann'schen Apparate in titrirter Alkalilösung Aluminiumblech löst und den Gefrierpunkt ermittelt, die Frage zu entscheiden, ob die Formel für Natriumaluminat, $Na_2Al_2O_4$, nicht ein Multiplum oder Submultiplum darstelle. Aus den Versuchen ergiebt sich, dafs die Alkalialuminate in Lösung die Zusammensetzung $MAlO_2$ bezw. die des Hydrats besitzen. Borate haben

[1]) Compt. rend. 119, 609—610. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 15, 694—698.

eine entsprechende Zusammensetzung, so lange die Zahl der Borsäuremolekeln die der Alkalimolekeln nicht übersteigt. Die Zusammensetzung des bei Gegenwart zweier Borsäuremolekeln gebildeten Salzes ist $M_2B_4O_7$ oder die des Hydrats. Weitere Borsäuremolekeln lagern sich direct an das schon vorhandene Tetraborsäureion an unter Bildung des Dinatrium- oder Dikaliumsalzes einer noch complexeren Borsäure. Bei den Versuchen mit Borsäure wurde umkrystallisirter Borax in Alkalilösungen gelöst und dann der Gefrierpunkt ermittelt. *Tr.*

J. Morris. Neuer oder verbesserter Procefs zur Darstellung von Krystallen oder krystallinischen Massen [1]). — Die Erfindung bezieht sich in erster Linie auf die Darstellung von krystallisirtem Thonerdemagnesiaspinell, kann aber auch zur Gewinnung von Krystallen von einfachen Oxyden benutzt werden und beruht auf der Erhitzung eines innigen Gemisches der Oxyde mit Kohle in einem Kohlensäurestrom. Um Spinell zu gewinnen, mischt man eine Lösung von Chloraluminium und Chlormagnesium mit grob gepulverter Holzkohle und Lampenrufs und trocknet, wobei Salzsäure entweicht. Unzersetztes Chlormagnesium wird ausgewaschen und die Masse, um sie vollständig zu zersetzen, in einem Dampfstrome erhitzt. Diese Masse wird zu Kugeln oder Ziegeln geformt und soll auf $1^1/_4$ Thle. Kohle 1 Thl. Oxyde enthalten. Man durchbohrt die Kugeln, umgiebt sie mit einer Hülle aus Nickeldrahtnetz oder einem anderen Drahtnetz und erhitzt sie zuerst mäfsig in einem Dampfstrome, darauf stärker in einem Strome eines neutralen Gases und zuletzt in langen Retorten 50 bis 500 Stunden auf helle Rothgluth in einem vor dem Eintritt in die Retorten erhitzten Strome von Kohlensäure. Der Verlauf des Processes wird an der Menge des Kohlenoxyds in den austretenden Gasen erkannt, und die Erhitzung wird beendet, wenn wenig Kohlenoxyd entweicht. Färbende Stoffe, wie Chrom, Eisen oder Kobalt, können in irgend einem Stadium des Processes zugesetzt werden. Die Krystalle werden auf geeignetem Wege von den unveränderten Oxyden und der Kohle getrennt. *Op.*

Claude Theodore James Vautin. Darstellung von Aluminiumsulfid [2]). — Metallisches Aluminium wird mit Bleisulfid zusammengeschmolzen, wobei ein Ueberschufs von Aluminium vorhanden sein mufs, um das Product frei von Bleisulfid zu erhalten. Ist die Schmelze abgekühlt, so nimmt die tiefste Stelle

---

[1]) Engl. Pat. Nr. 18496; Chem. Soc. Ind. J. 12, 925. — [2]) D. R.-P. Nr. 75825.

im Gefäſse der entstandene Bleiregulus ein; auf ihn folgt eine Schicht Aluminium, entsprechend dem angewandten Ueberschuſs, und die höchste Schicht bildet das Aluminiumsulfid. Da sich das metallische Aluminium weder mit dem Blei noch mit dem Aluminiumsulfid legirt, lassen sich die einzelnen Schichten leicht trennen. Aluminiumsulfid kann zur Reduction von Aluminiumsalzen und Oxyden, zur Herstellung von Schwefelwasserstoff u. s. w. Verwendung finden. *Op.*

Friedrich Gruy. Darstellung von Aluminiumsulfid[1]). — Bekanntlich eignet sich das Aluminiumsulfid besser zur Reindarstellung von Reinaluminium mittelst Elektrolyse als das Oxyd, da es zur Zersetzung bedeutend weniger Energie erfordert als das Oxyd. Ein sehr gutes Bad zur elektrolytischen Zersetzung von Aluminiumsulfid gewinnt man, wenn man in geschmolzenes Natriumsulfid allmählich Natriumaluminiumchlorid einträgt, es bildet sich neben Chlornatrium Aluminiumsulfid. Analog verhält sich Fluoraluminium: $3\,Na_2S + Al_2Fl_6 = 6\,NaFl + Al_2S_3$. Man könnte also aus Kryolith direct ein Aluminiumsulfidbad gewinnen, doch würde sich dieses Verfahren nicht billiger gestalten. Schlieſst man jedoch Thon mittelst Schwefelsäure auf, so erhält man Aluminiumsulfat, schmilzt man dieses mit Fluornatrium, so entsteht Natriumsulfat und Aluminiumfluorid bezw. Kryolith. Zweckmäſsiger reducirt man jedoch das Natriumsulfat durch Kohle gleich zu Sulfid und letzteres setzt sich dann mit dem Fluorid in Aluminiumsulfid und Fluornatrium um. Bei der Fabrikation von Aluminiumsulfid ist zu berücksichtigen, daſs sowohl Fluoride, als auch Natriumsulfid jedes feuerfeste Material angreifen. Dieser Uebelstand läſst sich vermeiden, wenn man die Schmelzung in einem Flammenofen vornimmt, dessen Herd, soweit er von der Schmelze berührt wird, aus Eisen besteht und mit Wasserkühlung versehen ist. Es entsteht dann auf dem Eisen eine Kruste, die das Eisen vor dem schädlichen Einflusse der Schmelze schützt. *Tr.*

H. v. Kéler und G. Lunge. Untersuchungen über die schwefelsaure Thonerde des Handels[2]). — Veranlassung zu dieser Arbeit bot eine Preisaufgabe, die bezweckte, die Eigenschaften festzustellen, welche eine schwefelsaure Thonerde haben muſs, um den Ansprüchen des Färbers und Druckers zu genügen. Es ist zu diesem Zwecke eine Anzahl Handelsproben analysirt worden und durch praktische Versuche wurde dann ermittelt, inwiefern Verunreinigungen der schwefelsauren Thonerde, in erster Linie

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1894, S. 290—291. — [2]) Daselbst, S. 669—676.

das Eisen, einen nachtheiligen Einflufs beim Färben und Drucken ausüben. Die Resultate dieser Arbeit sind von den Verfassern in Folgendem zusammengefafst: Thonerdesulfat, das in der Türkischrothfärberei Anwendung findet, soll nicht mehr als 0,001 Proc. Gesammteisen enthalten. Wird die zulässige Grenze überschritten, so beobachtet man einen schädlichen Einflufs. Nicht blofs der Gesammteisengehalt, sondern auch die Oxydationsstufe ist von Wichtigkeit. Eisenoxydulsalze schaden weniger als Oxydsalze. Ein Zinkgehalt, der übrigens selten in den Handelsproben nachweisbar ist, ist von nachtheiligem Einflufs auf die Färbung. Auch im Zeugdruck sind mit Thonerdesulfaten, die als essigsaure Mordants benutzt wurden, beim Dampfalizarinroth und Rosa Versuche angestellt worden. Trotz des verschiedenen Eisengehaltes fielen die einzelnen Färbungen beim Roth und Rosa gleich aus. Bis zu 0,00524 Proc. Gesammteisen konnte ein schädlicher Einflufs auf die Reinheit der Färbung nicht constatirt werden. Selbst als der Eisengehalt künstlich bis auf 1 Proc. Gesammteisen erhöht wurde, konnte ein schädlicher Einflufs der Eisensalze auf die Färbung bei der Druckwaare nicht beobachtet werden. Vielleicht liegt die Erklärung dieses unerwarteten Resultates darin, dafs beim Zeugdruck im Vergleich zur Türkischrothfärberei nur ganz geringe Mengen Mordants auf die Faser kommen. Schliefslich sind auch einige Versuche mit Kreuzbeergelb gemacht worden, das die gegen Eisen empfindlichste aller Druckfarben ist. Aus diesen Versuchen geht hervor, dafs ein Eisengehalt des Thonerdesulfats bis zu 0,005 Proc. auch für den Kattundruck nicht in Betracht kommt. *Tr.*

W. C. Ferguson. Ueber basisches Aluminiumsulfat [1]). — Viele Handelsproben vom Aluminiumsulfat enthalten mehr Aluminium, als der Formel des normalen Sulfates $Al_2(SO_4)_3$ entspricht. Der Mehrbetrag schwankt zwischen Spuren und $2^1/_2$ Proc., ist zuweilen sogar noch gröfser. Bekanntlich wird in der Papierindustrie das Aluminiumsulfat in Verbindung mit Harzseife zum Leimen der Papiermasse verwendet. Der Gehalt des Aluminiumsulfates wird aber aus der SO_3-Menge berechnet in solchen Fällen und somit das sogenannte freie Al_2O_3 nicht berücksichtigt. Verfasser glaubt nun, dafs dieses sogenannte freie Al_2O_3 als basisches Sulfat im Aluminiumsulfat enthalten ist und in Folge seiner lockeren Bindung ebenso leicht sich mit Harzseife umsetzt wie das normale Sulfat. Als zwei Lösungen, von denen die eine nur normales Sulfat,

[1]) Amer. Chem. Soc. J. **16**, 153—156.

die andere aufser diesem auch noch basisches Salz enthielt, mit Harzseife unter gleichen Bedingungen gefällt wurden, wurde im letzteren Falle mehr Thonerde niedergeschlagen. Man sollte daher, um den Werth des Aluminiumsulfates zu bestimmen, die Gesammtmenge Thonerde berücksichtigen. *Tr.*

Henry Moissan. Darstellung eines krystallisirten Aluminiumcarbids [1]). — Zur Darstellung des Aluminiumcarbids erhitzt man Aluminium, das sich in einem Kohleschiffchen befindet, in einem elektrischen Rohrofen im Wasserstoffstrome fünf bis sechs Minuten mit einem Strome von 300 Amp. und 65 Volt. Nach dem Erkalten im Wasserstoffstrome ist das Schiffchen mit einer metallischen Masse von grauer Farbe erfüllt, die aus dem Carbid und überschüssigem Aluminium besteht. Um dieses Gemisch zu trennen, zertheilt man die Masse in Stücke von 1 bis 2 g und läfst auf höchstens 2 bis 3 g derselben in einem Rohre, das in Eiswasser sich befindet, Salzsäure einwirken. Man mufs für gute Kühlung sorgen und auch rasch die Trennung vornehmen, da schon kaltes Wasser das Carbid zersetzt. Man wiederholt die Behandlung mit Salzsäure, bis kein Wasserstoff sich mehr entwickelt, wäscht dann den Rückstand mit Eiswasser, absolutem Alkohol, Aether und trocknet schliefslich. Das so bereitete Carbid bildet schöne gelbe Krystalle von der Dichte 2,36. Seine Zusammensetzung ist C_3Al_4. Mit Chlor vereinigt es sich bei dunkler Rothgluth unter Flammenerscheinung zu Aluminiumchlorid unter Abscheidung von amorphem Kohlenstoff. Aehnlich wirkt Brom. Wasser zersetzt es schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Entwickelung von Methan gemäfs der Gleichung $C_3Al_4 + 12\,H_2O = 3\,CH_4 + 2\,[Al_2(OH)_6]$. *Tr.*

Léon Franck. Einwirkung des Aluminiums auf Kohlenstoff und seine Verbindungen [2]). — Bei der Einwirkung von Aluminium auf Kohlensäure ergab sich, dafs die Kohlensäure gemäfs der nachfolgenden Gleichung zersetzt wird: $3\,CO_2 + 4\,Al = 2\,Al_2O_3 + 3\,C$. Das Aluminium befand sich in einem Schiffchen und wurde in einem Rohre im trockenen Kohlensäurestrome erhitzt. Durch Aluminium wird in analoger Weise Kohlenoxyd zu amorphem Kohlenstoff reducirt. Erhitzt man ein Gemisch von Lithiumcarbonat und Aluminium zur Rothgluth, so tritt Entflammung der Masse ein und im Rückstande läfst sich metallisches Lithium nachweisen. Weniger energisch ist die Reaction zwischen Natrium-

[1]) Compt. rend. **119**, 16—20; Bull. soc. chim. [3] **11**, 1010—1014. — [2]) Bull. soc. chim. [3] **11**, 439—446.

carbonat und Aluminium. Der Rückstand besteht aus Aluminiumcarbonat und wenig metallischem Natrium. Aluminium und Kaliumcarbonat reagiren unter Entflammung beim Erhitzen auf Rothgluth; auch hier wird das Metall gebildet. Eine an Aluminiumcarbid reiche Mischung erhielt Verfasser, als er pulverförmiges Aluminium und Lampenrufs in einem Kohletiegel stark erhitzte. Eine Isolirung dieses Carbids erzielte Verfasser nicht, doch steht es fest, dafs Aluminium mit Kohlenstoff in chemische Reaction tritt. Verfasser glaubt, dafs das Aluminium auf Grund seiner chemischen Eigenschaften ein nützliches Hülfsmittel der Industrie werden wird. *Tr.*

O. Hofman und D. Demond. Einige Versuche zur Bestimmung der Schwerschmelzigkeit feuerbeständiger Thone [1]). — In Anlehnung an die von C. Bischof u. H. Seger aufgestellten Grundsätze und Normale für die Beurtheilung feuerbeständiger Thone haben die Verfasser eine Reihe von Untersuchungen an amerikanischen Thonen ausgeführt. Sie benutzten hierbei einen Ofen, in welchem die Temperaturen mittelst eines Le Chatelier-schen Pyrometers leicht gemessen und controlirt werden konnten und die Proben während des Versuches überwacht wurden. Der Ofen besafs eine Temperatur von 1420°, nach Anbringung eines Vorhangziegels wurde als höchste Temperatur 1720° C. erreicht. Als die Seger'schen Normalkegel als Mafsstab der Messungen angewendet wurden, ergab sich, dafs die Schmelzungen sich bei viel niedrigeren Temperaturen als den für die Kegelnummern angegebenen vollzogen. Es wurde daher das Chatelierpyrometer benutzt, nur wurden die Thoncylinder, durch welche die Thermaldrähte gehen, mit Platindrähten an einem elektrischen Lichtkohlestift befestigt, anstatt sie wie gewöhnlich in ein eisernes Rohr zu stecken. Für die Probestücke wurde die Form der grofsen Segerkegel gewählt. Die Methode des Verfahrens beruht auf der Anwendung von Calciumcarbonat als Flufsmittel; der zu einer gewogenen Menge Thon nöthige Zusatz an Kalk, um bei einer gewissen erhöhten Temperatur eine schmelzbare Verbindung zu liefern, giebt das Kriterium des Feuerfestigkeitswerthes des Thones ab. Da Kalk ein sehr kräftiges Flufsmittel ist, welches selbst in kleinen Mengen eine zu starke Wirkung übt, so wurde diese Wirkung durch Versetzen mit Kieselsäure abgeschwächt und eine solche Mischung an Stelle von reinem Calciumcarbonat verwendet. Die

---

[1]) Verh. d. Amer. Ver. d. Bergingen. Virginia. Besch.-Vers., Febr. 1894; Ref.: Berg- u. Hüttenm. Zeitg. 53, 83—86.

Versuche wurden mit Thon von Mount Savage und mit Kaolin von Blandford angestellt. Die Zuschläge von 3 SiO_2 auf 1 $CaCO_3$ und von 5 SiO_2 auf 1 $CaCO_3$ erwiesen sich als besonders geeignet. Die Versuchsergebnisse sind in Tabellen zusammengestellt. *Tr.*

Jules Perret. Einwirkung der Sande und Wässer der Sahara auf die hydraulischen Kalke[1]). — Das Resumé der diesbezüglichen Untersuchungen faſst Verfasser wie folgt zusammen: Die relativ groſse Menge Calciumsulfat, die in dem Sande und in den Wässern der Sahara enthalten ist, erweist sich als sehr schädlich sowohl für die Qualität als auch die Erhaltung der Cementmörtel, die in jener Gegend bereitet werden. Es ist nöthig, in der Wahl des Sandes und des Wassers sehr vorsichtig zu sein, vor Allem, was den Sand betrifft, den man an gewissen Punkten genügend frei von Gyps antrifft. Der Gyps des Sandes bildet nämlich mit dem im Cement enthaltenen Aluminium Kalksulfoaluminat und in Folge dessen tritt eine Zerstörung der Cemente ein. *Tr.*

L. M. Dennis und W. H. Magee. Beiträge zur Chemie des Cers[2]). — Das Ausgangsmaterial für die Gewinnung der Cererde war Allanit aus Amelia County, Virginia. — Das fein gepulverte Mineral (1924 g) wurde mit concentrirter Salzsäure erhitzt, bis die Flüssigkeit dunkelbraun war, und diese Behandlung wurde in der Regel dreimal in je zehn Stunden wiederholt. Nach Verdünnen und Behandlung mit Schwefelwasserstoff und Oxydiren mit Salpetersäure wurde die Lösung mit einer concentrirten Oxalsäurelösung gefällt. Die dabei erhaltenen seltenen Erdoxalate wurden mit heiſsem Wasser gewaschen, dann mit 1 proc. Salzsäure bis zur vollständigen Entfernung des Eisens digerirt, getrocknet und im Schmelzofen geglüht. Die Ausbeute von röthlichbraunen Oxyden war 21 Proc. (410 g). Diese Oxyde wurden in concentrirter Salpetersäure gelöst und zur Trennung der Cererde von den anderen Erden wurde einestheils die Methode von Mosander[3])-Jolin[4]), anderentheils die Methode von Debray[5]) angewandt. Die letztgenannte Methode wurde vortheilhaft vervollkommnet, indem die Verfasser anstatt Kaliumnitrat ein molekulares Gemenge von Kaliumnitrat und Natriumnitrat zum Schmelzen der Erdnitrate benutzten; ein solches Gemenge schmilzt schon bei 231°; die Oxalate wurden durch concentrirte Salpetersäure in

---

[1]) Compt. rend. **119**, 654—656. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. **7**, 250—264; Amer. Chem. Soc. J. **16**, 649—665. — [3]) Phil. Mag. **28**, 241. — [4]) Bull. soc. chim. [2] **21**, 533. — [5]) JB. f. 1883, S. 353.

Nitrate übergeführt und diese dann mit dem erwähnten Gemenge gemischt und geschmolzen, wobei die Temperatur nicht über 320° steigen soll; nach Steigen der Temperatur über 320° enthält das Ceroxyd etwas Didym. Nach viermaliger Wiederholung der Operation lassen sich so aus einem Gemenge von reinem Cer- und Didymoxalat über 63 Proc. des angewandten Cers frei von Didym erhalten. Durch vergleichende Versuche mit den verschiedenen zum Nachweise geringer Mengen von Cer vorgeschlagenen Reactionen erwies sich die von Lecoq de Boisbaudran[1]) angegebene Probe mit Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd als die schärfste. Zur Darstellung von reinen Cersalzen wurde das nach den oben angegebenen Vorschriften erhaltene Ceroxyd durch Kochen der aus dem Sulfat dargestellten Oxalate mit einer concentrirten Lösung von Ammoniumoxalat von aller vorhandenen Thorerde befreit; etwa gelöstes Thoroxalat wurde abgegossen und das rückständige Ceroxalat abermals mit concentrirter Ammoniumoxalatlösung übergossen, das Ganze in Flaschen gebracht und einige Monate unter zeitweiligem Schütteln stehen gelassen; nach Erhitzen des Gemenges zum Sieden, Abgiefsen der Flüssigkeit, Waschen des rückständigen Oxalats mit der gleichen Lösung, Lösen des gewaschenen Oxalats in Salpetersäure und Neutralisation mit Ammoniak wurde stickstoffwasserstoffsaures Kalium hinzugefügt, so lange noch ein Niederschlag entstand; nach Abfiltriren des Niederschlages hatte man dann eine Lösung von Cernitrat, welche nur Kalium- und Ammoniumsalze, sowie vielleicht Spuren von Calcium enthielt. Diese Lösung lieferte durch Fällen mit Ammoniak und Waschen des Niederschlages durch Decantation reines Cerhydroxyd, welches ganz frei von allen fremden Beimischungen war. Bei Versuchen zur Gewinnung von Certetrachlorid erhielten Verfasser ein *Certrichlorid*, $CeCl_3 . 7 H_2O$, welches sich durch Einleiten von Chlorgas in eine concentrirte Cerchlorürlösung, die sich in einer von einer Kältemischung umgebenen Waschflasche befand, als weifse, krystallinische Masse ausschied und verschieden von dem von Jolin[2]) und Lange[3]) erhaltenen Chlorid, $2 CeCl_3, 15 H_2O$, ist. Ein eigenthümlicher Farbenwechsel der Cerhydroxyde ist von verschiedenen Chemikern bemerkt worden. Verfasser beobachteten, dafs ein Gemenge von Cerhydroxydul mit den Hydroxyden von Didym und Lanthan fast weifs ist, während Didymoxyd für sich röthlich ist. Frisch

---

[1]) JB. f. 1885, S. 493; vgl. Cleve, daselbst, S. 491. — [2]) Bull. soc. chim. [2] 21, 533. — [3]) J. pr. Chem. 82, 129.

gefälltes Cerhydroxydul ist weifs, wird aber an der Luft und durch Oxydationsmittel purpurroth und dann gelb; beim Glühen des weifsen und des purpurrothen Hydroxyds entsteht ein olivengrünes Oxyd, welches auch bei Anwendung der höchsten Gebläsehitze nicht gelb wird; das gelbe Hydroxyd liefert beim Glühen ein gelbes Oxyd; dieses wird beim Glühen im Wasserstoffstrome grün, ohne beträchtlich an Gewicht abzunehmen. Das in Cersalzlösungen durch Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd entstehende orangerothe Hydroxyd giebt nach dem Trocknen und Glühen ein röthliches Oxyd, welches scheinbar etwas mehr wiegt, als dem Ceroxyd, CeO_2, zukäme. Nach dem Auflösen von etwas purpurrothem Hydroxyd in Schwefelsäure und mehrtägigem Stehen scheidet sich ein krystallisirtes Sulfat aus, welches bei der Analyse für Cerosulfat zu hohe und für Cerisulfat zu niedrige Resultate giebt. *Cr.*

G. Bricout. Cerdichromat und Trennung des Cers von Lanthan und Didym [1]). — Verfasser hat die Versuche von Erk aufgenommen, der gezeigt hat, dafs man durch den Einflufs des elektrischen Stromes auf Cerosalze unter gewissen Umständen einen Niederschlag von Cerisalz oder Cerioxyd am positiven Pole erhalten kann, indem er die Erwartung hegte, darauf eine Trennung von Lanthan und Didym gründen zu können. Mit Erfolg benutzte er dabei eine Chromsäurelösung; er liefs einen Strom von 2,5 bis 3 Volt durch eine schwach saure Lösung von Cerocarbonat in Chromsäure gehen, wobei eine positive Elektrode von grofser Oberfläche benutzt wurde; nach Schlufs des Stromes setzt sich augenblicklich auf dieser Elektrode die krystallinische Verbindung $CeO_2 . 2 CrO_3 . 2 H_2O$ ab, welche in Wasser vollständig unlöslich ist und von diesem namentlich bei 100° zersetzt wird, so dafs zuletzt nur Cerihydroxyd zurückbleibt. Lanthan und Didym geben unter diesen Umständen am positiven Pole keinen Niederschlag und können durch dieses Verhalten von Cer getrennt werden. *Cr.*

Eisen.

J. Norman Lockyer. Spectrumphotographie von elektrolytischem Eisen [2]). — Verfasser hat das Spectrum von elektrolytischem Eisen photographirt und es verglichen mit solchen, die Thalén, ferner Kayser und Runge, sowie F. Mc Clean schon beschrieben haben. Die verschiedenen Spectren zeigen in der

[1]) Compt. rend. **118**, 145—146. — [2]) Proc. Roy. Soc. **54**, 359—361.

Anzahl der beobachteten Linien Verschiedenheiten, die Verfasser auf gewisse, dem Eisen beigemengte Verunreinigungen zurückführt. Die gröfsere Anzahl von fremden Linien im Spectrum des elektrolytischen Eisens, welches Verfasser bei seinen Versuchen benutzte, scheint von Ca und Mn, sowie von der Anwesenheit verschiedener anderer, in kleiner Menge im Eisen enthaltenen Elementen herzurühren. *Tr.*

Georges Charpy. Allotrope Umwandlung des Eisens unter dem Einflusse der Wärme [1]). — Nach Osmond werden die beiden Modificationen des Eisens als α- und β-Eisen bezeichnet. Verfasser hat nun, wie bei seinen früheren Versuchen, den Uebergang des α-Eisens in das β-Eisen dadurch bestimmt, dafs er mit dem Material Zugproben anstellte, die hierbei ermittelten Verlängerungen als Function der Zugstärken aufzeichnete und die aufgezeichneten Curven mit einander verglich. Das α-Eisen, auf eine genügend hohe Temperatur erhitzt, verwandelt sich in β-Eisen, das durch rasche Abkühlung sich in diesem Zustande erhalten läfst, während ohne dieses Abschrecken die Umwandlung nicht bleibend ist. Diese Thatsache ist also von Wichtigkeit beim Härten. Die Umwandlung vollzieht sich mit um so gröfserer Schnelligkeit, je höher die Temperatur. Bei hartem Stahl, der 0,8 Proc. Kohlenstoff enthält, hat diese Umwandlung weder nach halbstündigem Erhitzen auf 700°, noch fünf Minuten langem Erhitzen auf 750° begonnen, doch ist sie vollständig, wenn man denselben 30 Minuten auf 750° oder fünf Minuten auf 800° erhitzt. *Tr.*

Georges Charpy. Ueber die allotrope Umwandlung des Eisens [2]). — Angelassene Eisen- oder Stahlstäbe werden auf die Abhängigkeit von Verlängerung und Belastung bei verschiedenen Temperaturen untersucht. In den Curven zeigen sich unterhalb einer gewissen Temperatur Unstetigkeiten, die auf eine Umwandlungserscheinung im Metall zurückzuführen sind. *Bs.*

Georges Charpy. Rolle der Umwandlungen des Eisens und des Kohlenstoffs bei dem Härtungsprocesse [3]). — Nach den Versuchen des Verfassers erzeugt das Härten aufser anderen Modificationen eine Umwandlung des Eisens (charakterisirt durch Zugproben) und eine Umwandlung des Kohlenstoffs (bestimmt nach der Methode von Eggertz). Die erste Veränderung scheint nur einen sehr schwachen Einflufs auf die Bruchbelastung zu

---

[1]) Compt. rend. **118**, 418—421. — [2]) Daselbst, S. 868—870. — [3]) Daselbst, S. 1258—1260.

haben, während die Umwandlung des Kohlenstoffs in Wechselwirkung steht zur Vermehrung der Härte. *Tr.*

Georges Charpy. Umwandlungstemperaturen von Eisen und Stahl[1]). — Aus den Versuchen des Verfassers ergiebt sich, dafs die Temperaturen 690 bis 700° der Umwandlung des Kohlenstoffs entsprechen, was durch den Eggertz'schen Versuch charakterisirt wird. Diese Umwandlung vermehrt besonders die Härte des Stahls. Die Temperatur 740° entspricht der Umwandlung des Eisens, was an der Zugcurve charakteristisch hervortritt. Hierdurch werden die magnetischen und mechanischen Eigenschaften leicht verändert. Die Temperatur 860° schliefslich entspricht einer zweiten Umwandlung des Eisens, die besonders die magnetischen Eigenschaften zu beeinflussen scheint. *Tr.*

Elbers. Die Bildung von Eisenhochofenschlacke vom thermochemischen Standpunkte aus betrachtet[2]). — Verfasser erklärt die Bildung der Schlacke, ihre Bestandtheile und die Reactionen, welche zur vollständigen Verbindung der gefritteten Massen führen. Da die Anführung all der einzelnen Reactionen, die Verfasser vom thermochemischen Standpunkte betrachtet, zu umfangreich werden würde, sei auf die Arbeit selbst verwiesen. *Tr.*

Hanns Jüptner von Jonstorff. Ein Beitrag zu den Vorgängen bei Herstellung von fertigem Schweifseisen aus Rohluppen[3]). — Verfasser hat vier Sorten Rohluppen und das dazugehörige fertige Schweifseisen analysirt. Selbstverständlich sollte der Schlackengehalt beim fertigen Producte kleiner sein wie in der Rohluppe. Dies trifft auch an zwei Proben zu, bei einer dritten Probe ist die Schlackenmenge fast unverändert, während allerdings die vierte Probe im fertigen Schweifseisen mehr Schlacke als in der Rohluppe zeigt, ein Verhalten, das Verfasser durch die Schwierigkeit erklärt, mit der von Rohluppen Durchschnittsproben zu erhalten sind. Auffallend ist bei den Analysen, dafs der Kieselsäuregehalt der fertigen Schweifseisen durchaus erheblich gröfser ist, als der der zugehörigen Rohluppen. Bezüglich der Aenderungen bei den übrigen Bestandtheilen, deren Gehalt in Tabellen zusammengestellt ist, zeigt sich überall (am wenigsten bei Schwefel) eine Verminderung des Gehaltes an Kohlenstoff, Phosphor und mit einer Ausnahme an Schwefel, ja sogar auch an Mangan und Kupfer. *Tr.*

---

[1]) Compt. rend. **119**, 735—737. — [2]) Berg- u. Hüttenm. Zeitg. 53, 366—368. — [3]) Oesterr. Zeitschr. Berg- u. Hüttenw. **42**, 237—238.

F. Osmond. Beitrag zum Studium der Structur des Stahls[1]). — Verfasser beschreibt in dieser Abhandlung neue Versuchsergebnisse über die von ihm früher schon mitgetheilte Methode des Polirens an halbhartem Stahl, hartem Stahl und Manganstahl. *Tr.*

Alex. Pourcel. Ausscheidungen in Stahl- und Eisengüssen und deren Folgen[2]). — Schon 1881 hat Stäbbs darauf hingewiesen, dafs bei einem Ingot eine 60 cm vom Kopfende entnommene Probe ein ganz anderes Resultat hinsichtlich des C-, P-, S-, Si- und Mn-Gehaltes zeigte als eine solche, die 75 cm vom Fufsende entnommen war. Der Ingot war 2,3 m hoch. Nach Pourcel erfolgen nun die Ausscheidungen im Momente des Erstarrens der Gufsstücke. Bei weichen Stahlsorten ist das Metall, das zuerst aus der Pfanne tritt, von jenem, welches die Pfanne zum Schlusse verläfst, nicht sehr verschieden, während es beim Giefsen vom Martinofen direct in die Coquillen oft zwischen dem ersten und letzten Ingot auffallende Differenzen giebt. Ausscheidungen finden insbesondere in der Mitte des Ingots und um den Saugtrichter statt und können, soweit sich die Untersuchungen auf C und P beziehen, nachgewiesen werden. Das Muttermetall ist entschieden homogen; erstarrt enthält es jedoch Partien, die, mehr oder weniger mit fremden Bestandtheilen angereichert, von anderen Theilen des Blockes verschieden sind. Von einer Bessemerstahlwalze von sieben Tonnen Gewicht wurden an verschiedenen Stellen Proben entnommen und analysirt. Es zeigten sich hierbei beträchtliche Schwankungen im C-, Si-, S-, P- und Mn-Gehalte. Bei Ingots von besonders weichem Metall in Gufseisenformen von bedeutender Dicke gegossen zeigten sich weniger Ausscheidungen. Auch bei Stahlplatten und Panzerplatten kann man Differenzen bei Quer- und Längsproben constatiren. Verfasser meint, es müfsten die nachtheiligen Folgen der Secretion so viel als möglich vermieden werden durch Verminderung der Menge der beigemengten Elemente oder man solle eine neue Legirung, z. B. Chromstahl, für Kessel- und Schiffsbleche verwenden, denn ein Chromstahl mit 0,2 bis 0,4 Proc. Cr liefert homogene Blöcke und die Elasticitätsgrenze steigt nahezu auf zwei Drittel der Bruchgrenze. *Tr.*

Müller. Ueber Arnold's Arbeiten über den Einflufs der wichtigsten Eisenbestandtheile[3]). — Arnold hat über den Ein-

---

[1]) Compt. rend. **119**, 329—331. — [2]) Ref.: Oesterr. Zeitschr. Berg- u. Hüttenw. **42**, 97—100. — [3]) Berg- u. Hüttenm. Zeitg. **53**, 400.

fluſs der wichtigsten in Eisenlegirungen enthaltenen Elemente berichtet, indem er von reinstem Danemoraeisen mit 0,03 C, 0,07 Mn, 0,02 Si, 0,005 S und 0,015 P als Grundlage ausging und zunächst einfache Legirungen mit ca. $1^1/_2$ Proc. eines einzigen Elementes berücksichtigte. Aus den Versuchszahlen ergab sich nun, daſs durch Eintritt geringer Mengen fremder Elemente Festigkeit, Elasticitätsgrenze und Härte gesteigert, die Zähigkeit hingegen verringert wird. Mit dem Einflusse des Kohlenstoffs verglichen ist derselbe bei anderen Elementen nur gering. Kupfer und Silicium wirken günstig und übertreffen bedeutend das Nickel; Wolfram und Chrom beeinflussen die Zähigkeit nur wenig. Eisen mit $1^1/_2$ Proc. Arsen zeigt noch 34 Proc. Contraction, zumal wenn man das Arsen mit dem Phosphor in Beziehung setzt. Biegeproben zeigten, daſs alle Stoffe, Arsen ausgenommen, einer Wirkung des Abschreckens nicht unterliegen. Phosphorverbindungen lieſsen sich im normalen und gehärteten Zustande um 26 bezw. 23 Proc. stauchen, ohne zu zerbrechen, während Schwefellegirungen schon bei einem Drucke von 60 kg zertrümmerten. Hinsichtlich der Härte ist zu bemerken, daſs sämmtliche Legirungen, Kohlenstoffstahl ausgenommen, sich leicht bearbeiten lassen, etwas schwieriger allerdings die phosphorhaltige Probe. Abgesehen von den schädlichen Elementen, Schwefel und Phosphor, ändert nur der Kohlenstoff die Beschaffenheit des Eisens. Stahlnatur, glasritzende Härte veranlaſst nur der Kohlenstoff. Verfasser hat schlieſslich auch polirte und geätzte Platten mikroskopisch untersucht, sowie mittelst eines Le Chatelier'schen Pyrometers die von Osmond ermittelten Recalescenzerscheinungen revidirt. Nur in Bezug auf den Schwefel ist die Wissenschaft um zwei kritische Punkte, bei 942 und 805°, reicher geworden. Das elektrolytische Eisen zeigt den obersten kritischen Punkt besonders deutlich. Entgegen der Annahme Osmond's richtet sich der Einfluſs der fremden Elemente nicht im Geringsten nach deren Atomvolumen. *Tr.*

A. Ledebur. Ueber den Schwefel im Eisen [1]). — Verfasser giebt eine kritische Uebersicht über die Methoden der Entschwefelung des Eisens in den verschiedenen Processen der Verarbeitung und kommt zu dem Resultat, daſs das von Stead, Saniter und Snelus [2]) angegebene Verfahren mit sehr viel kalkhaltigen Schlacken den Schwefel nach der Gleichung $FeS + CaO = CaS + FeO$

---

[1]) Stahl u. Eisen 14, 336—341. — [2]) The journal of the iron and steel industry 1893, I, S. 48, 73, 77.

zu entfernen auf Grund nicht ganz einwandfreier Versuche wohl eine gewisse theoretische Berechtigung habe, für den Betrieb jedoch ohne Bedeutung sei, dagegen in den meisten Fällen das Manganmischverfahren viel besser und bequemer zum Ziele führe, indem Schwefelmangan an sich im Eisen schwer löslich, in basischen Schlacken aber leicht löslich wäre, wobei die Anwendung von Chlorcalcium, die bei dem Saniterverfahren die wesentliche Eigenthümlichkeit bildet, vollständig überflüssig ist. Ueber das Verhalten schwefelhaltiger Verbindungen zum Eisen und des Schwefeleisens zu anderen bei der Eisendarstellung eine Rolle spielenden Körpern ist von Hilgenstock[1]) eine längere Untersuchung ausgeführt worden, die Verfasser in gedrängter Form wiedergiebt. Beim Erhitzen von Schwefeleisen mit hochmanganhaltigem Ferromangan in den der Bildung von Mangansulfür entsprechenden Mengenverhältnissen entstand schwer schmelzbares Mangansulfür, das sich in fester Form aus dem geschmolzenen Eisen ausschied. Schwefeleisen und Aluminium wirken in geschmolzenem Zustande dergestalt auf einander ein, dafs der gröfste Theil des Schwefels an das Aluminium in die Schlacke geht, das Eisen aber stark siliciumhaltig wird, indem das Aluminium auch auf die Kieselsäure reducirend einwirkt. Beim Zusammenschmelzen von Schwefeleisen mit Nickel oder Kupfer tritt keine Trennung ein, sondern Bildung von Legirungen. Chrom zersetzt Schwefeleisen; weil aber noch beträchtliche Mengen von unzersetztem Schwefeleisen mit in die Schlacke gehen, scheint die Reaction nicht so glatt zu verlaufen wie bei Manganzusatz. Ferrosilicium mit 15 Proc. Si zeigt ebenso wenig Aufnahmefähigkeit für Schwefel aus Schwefeleisen als für elementaren Schwefel[2]). Bezüglich der Einwirkung schwefelhaltiger Gase auf Mangan und Eisen ergab sich, dafs unter sonst gleichen Bedingungen der Verdünnung und Temperatur aus Schwefelwasserstoff am meisten Schwefel aufgenommen wird. Beim Vergleich von Kupfer, Nickel, Stahl und Thomasroheisen ergab Nickel die höchsten und Kupfer merkwürdiger Weise die niedrigsten Zahlen. Metalloxyde, in derselben Weise behandelt, zeigten alle Aufnahmefähigkeit entsprechend umstehender Tabelle. — Bei Gegenwart von Kieselsäure nimmt ein Gemisch von Eisenoxyd und Manganoxydul bei Weifsgluth keine Spur Schwefel auf, während bei Gegenwart von Kalk reichliche Mengen aufgenommen werden.

[1]) Dissertation Erlangen 1893. — [2]) Turner, Stahl u. Eisen 1888, S. 580.

Oxyde	Schwefelwasserstoff		Schweflige Säure		Schwefelkohlenstoff	
	dunkle	helle	dunkle	helle	dunkle	helle
	Rothgluth		Rothgluth		Rothgluth	
	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.
Eisenoxyd . .	0,392	0,377	0,560	0,100	11,020	26,350
Manganoxyd .	1,762	5,043	1,270	4,880	7,095	27,370
Kalkerde . . .	3,528	0,990	5,059	5,080	0,650	3,960
Magnesia . .	1,394	0,990	2,244	0,660	0,718	0,830

B.

A. de Vathaire. Entschwefelung des Roheisens[1]). — Verfasser empfiehlt die Anwendung eines Cyanids von der Formel FeK_2BaCy_6, welches aus 244 Thln. Baryumchlorid und 422 Thln. Ferrocyankalium durch Vermischen ihrer wässerigen Lösung entsteht. Die Substanz stellt einen gelben, krystallinischen Niederschlag dar, der noch 3 Mol. Krystallwasser enthält und behufs Entfernung desselben vor dem Gebrauch längere Zeit auf ca. 300° erhitzt werden mufs. Verfasser empfiehlt zur Entschwefelung einen Zusatz vom achtfachen Gewicht des zu entschwefelnden Materials unter der Annahme, dafs der im Roheisen vorhandene Schwefel mit Baryum und Kalium Monosulfide bildet. Während der Reaction müssen die Luft und andere oxydirend wirkende Körper ausgeschlossen werden. Bei den Versuchen mit schwefelreichen Roheisensorten glaubt Verfasser, den vollständigen Uebergang des Schwefels in die Schlacken erreicht zu haben. Im Kleinen werden die Versuche in mit Kohle ausgefütterten Tiegeln vorgenommen; im Grofsen empfiehlt Verfasser rotirende Oefen mit Mannloch nach Art der Danks'schen, die mit Kohle oder besser mit Theerkalk ausgekleidet sind. Da die Kosten für Anlage und Unterhaltung eines derartigen Ofens sich auf 0,50 Frcs. pro Tonne belaufen, die des Reactionsmaterials auf 18 Frcs. pro Kilogramm Schwefel im Roheisen, so wird das Verfahren kaum eine andere als wissenschaftliche Bedeutung haben und höchstens einmal zur Herstellung eines sehr feinen Eisens oder Stahls im Kleinen angewendet werden. *B.*

Entschwefelung des Roheisens durch Baryum[2]). — Das dem Ingenieur A. de Vathaire patentirte Entschwefelungsverfahren ist vorläufig, da Baryum fabrikmäfsig noch nicht dargestellt wird,

[1]) Stahl u. Eisen **14**, 1052. — [2]) Oesterr. Zeitschr. Berg- u. Hüttenw. **42**, 646—647.

auf die Ferrocyanverbindungen des Baryums gegründet. Mischt man concentrirte kochende Lösungen des gelben Blutlaugensalzes und der äquivalenten Menge von Chlorbaryum, so erhält man das Doppelsalz $Fe(CN)_6K_2Ba + 3H_2O$. Dieses bei 300° getrocknete Salz wird zur Entschwefelung angewandt, und zwar verwendet man ca. achtmal so viel an Gewicht, als der vorhandene Schwefel beträgt. Der Procefs mufs unter Abschlufs der Luft und jedes oxydirenden Einflusses stattfinden. Das Verfahren ist nur für wenig Schwefel enthaltendes Eisen geeignet, welches nur wenig von dem Reagens benöthigt, jedoch durch gänzliche Entschwefelung bedeutend an Werth gewinnt. Bei gröfserem Schwefelgehalt könnte zunächst einer der bisher üblichen Entschwefelungsprocesse angewandt werden und dann das neue Verfahren erst zur Entfernung des Schwefelrestes dienen. *Tr.*

Schwefel im basischen Bessemerprocesse [1]). — Bei den Untersuchungen ist besonders auf Folgendes Rücksicht genommen: 1. Die Schwefelmenge des in den Cupolöfen eingetragenen Materials; 2. die Schwefelmenge des Cupolofenmetalls, und 3. die Schwefelmenge des Stahls. Die Beobachtungen des Verfassers, die Eliminirung des Schwefels durch die Temperatur, den Flufs der Schlacke, den Zusatz von Ferromangan und Spiegeleisen und das Ueberblasen betreffend, bestätigten die Annahme, dafs nur in seltenen Fällen das Roheisen über 0,10 Proc. S enthält und solches Eisen, im Cupolofen mit der entsprechenden Menge Bessemer Qualität gemengt, wird im flüssigen Metall unter 0,06 Proc. Schwefel ergeben. Ferner ergiebt sich aus den Untersuchungen, dafs zwischen dem Siliciumgehalte im Cupolofenmetall und dem Schwefelgehalte im Stahl keine Beziehung bestehen kann, da der geringe Procentgehalt von Silicium im Cupolofenmetall nicht hinreichende Mengen von Kieselsäure in der Schlacke bilden kann, um deren Basicität und die davon abhängige Eliminirung des Schwefels zu beeinflussen. Ist Mangan in genügender Menge im Cupolofenmetall vorhanden, so wird der Schwefel eliminirt, was um so besser von statten geht, wenn der Chargengang ein hitziger und die Schlacke streng basisch und nicht zu dickflüssig ist. *Tr.*

Hanns Jüptner von Jonstorff. Ueber die verschiedenen Arten des Vorkommens von Phosphor in Eisen und Stahl [2]). — Verfasser hat die beim Lösen des Eisens in Salz- oder Schwefelsäure auftretenden Gase zwei Peligot'sche Röhren passiren lassen,

[1]) Oesterr. Zeitschr. Berg- u. Hüttenw. 42, 382—384. — [2]) Daselbst, S. 208—212.

die mit einer neutralen Lösung von Silbernitrat von bekanntem Gehalte beschickt waren. Entweicht nun Schwefelwasserstoff, so bildet sich Schwefelsilber, während das Phosphorwasserstoffgas die Silberlösung unter Bildung von Phosphorsäure und Abscheidung von metallischem Silber zersetzt. Da Arsenwasserstoff ähnlich wie Phosphorwasserstoff wirkt, so mufs die zu untersuchende Eisenprobe vorher auf Arsen geprüft werden. Man filtrirt nun die Silberlösung durch Glaswolle und titrirt zunächst mittelst Rhodanammon das in Lösung verbliebene Silber. Behandelt man jetzt den abfiltrirten Rückstand, der aus metallischem Silber und Schwefelsilber besteht, mit verdünnter Salpetersäure, so geht nur das metallische Silber in Lösung, dessen Menge man durch Titriren mit Rhodanammonium feststellt. Es entspricht dann 1 Gewthl. Ag = 0,0359 Thln. P bezw. 0,148 Thln. S. In einer Tabelle sind dann von verschiedenen Roheisensorten, von Flufseisen, Puddeleisen und Stahl verschiedener Herkunft die Mengen von C und P (gewichtsanalytisch) ermittelt, sowie der Phosphorgehalt, wie er sich als PH_3 und als ungelöster Phosphor ergiebt, zusammengestellt. Hieraus geht hervor, dafs mit dem Kaltbruche jener Antheil des Phosphors wächst, der bei Behandlung des Materials mit verdünnten Säuren als Phosphorwasserstoff entweicht. Diese Erscheinung erklärt sich dadurch, dafs ein je nach den Umständen schwankender Theil des Gesammtphosphors von Eisen und Stahl als Eisenphosphid (Fe_3P) resp. Manganphosphid (Mn_3P_2) in Form von Krystallkörnchen ausgeschieden ist, während der Rest des Phosphors mehr oder weniger gleichmäfsig in der übrigen Grundmasse vertheilt ist. Während nun letzterer, der bei Behandlung mit verdünnten Säuren als Phosphorwasserstoff entweicht, die mechanischen Eigenschaften des Materials naturgemäfs stark beeinflufst, sind die in der Grundmasse vertheilten und von derselben rings umgebenen und in verdünnten Säuren unlöslichen Phosphidkrystallkörnchen auf die mechanischen Eigenschaften des Materials ganz oder wenigstens fast ganz ohne Einflufs. Diese Phosphidkörnchen sind nicht als eigentliche Krystalle, sondern als in dem bereits erstarrten Medium eingeschlossene und zuletzt erstarrte Mutterlaugentröpfchen zu betrachten. *Tr.*

L. M. Dennis und B. S. Cushman. Verhalten von Eisenphosphid und Eisenphosphat bei der Analyse[1]). — Cheever hat bereits im Jahre 1886 darauf hingewiesen, dafs der Phosphor im Stahl und Eisen sowohl als Phosphid als auch als Phosphat vor-

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 16, 477—485.

kommen kann. Er löste zu diesem Zwecke die Eisenprobe in einer Lösung von Kupferchloridchlorammon, behandelte den Rückstand hierauf bei 50° zwei Stunden lang mit einer gesättigten Lösung von Ammoniumoxalat und filtrirte dann. Im Filtrat ist das Eisenphosphat, im Rückstande das Phosphid enthalten. Nach einer anderen Mittheilung von Cheever verflüchtigt er das Eisen als Chorid im Chlorstrome, das Phosphid verflüchtigt sich hierbei gleichfalls, während die Phosphorsäure im Rückstande verbleiben mufs. Verfasser haben nun, um diese Angaben zu controliren, Eisenphosphid dargestellt, indem sie trockenes Eisenchlorür in einem Strome von Phosphorwasserstoff in einem besonderen Apparate erhitzten und das gepulverte Reactionsproduct mit heifser Salzsäure (1 : 12) so lange digerirten, bis es nicht mehr vom Magneten angezogen wurde. Schliefslich wurde es über Schwefelsäure in einer Kohlensäureatmosphäre getrocknet. Die Analyse des *Eisenphosphides* führte zu der Formel FeP, während Verfasser auf Grund der Literaturangaben eine Verbindung Fe_3P_4 erwartet hatten. Verfasser haben nun das Verhalten von diesem Eisenphosphid und von Eisenpyrophosphat gegen Reagentien geprüft. Das Eisenpyrophosphat wurde gewählt, weil sie glauben, dafs der oxydirte Phosphor in Eisen und Stahl in Form dieser Verbindung enthalten sein dürfte. Das Pyrophosphat giebt klare Lösungen mit Ammoniumoxalat, Ammoniumcitrat und mit Salzsäure. Als das Eisenphosphid mit Salzsäure digerirt wurde, so zeigte es nur einen Gewichtsverlust von ca. 4 Proc., von Ammoniumcitrat wurde es gar nicht angegriffen. Das Ammoniumcitrat läfst sich daher zur Trennung von Phosphid und Phosphat benutzen. Als schliefslich ein Gemisch von Phosphid und Pyrophosphat im Chlorstrome erhitzt wurde, verflüchtigte sich nicht blofs das Phosphid, sondern auch ein Theil des Phosphates. *Tr.*

J. O. Arnold und A. A. Read. Die chemischen Beziehungen von Kohlenstoff und Eisen [1]). — Verfasser haben fünf verschiedene Sorten schwedischen Stahls, dessen Analysen ausgeführt wurden und dessen Kohlenstoffgehalt bei den einzelnen Proben zwischen 0,06 und 0,96 Proc. schwankte, in Salzsäure (1,02) gelöst, indem sie die Stahlproben als Anode und ein Platinblech als Kathode benutzten und mit einem Bunsenelement verbanden. Das zurückbleibende Carbid wurde dann untersucht. Diese Untersuchungen ergaben folgende Thatsachen. Das Carbid Fe_3C ist identisch mit dem von Abel und Miller auf anderem Wege entdeckten Carbid.

[1]) Chem. Soc. J. 65, 788—801.

Das normale Carbid existirt in zwei Formen, die in chemischer Beziehung identisch sind. Die eine ist in mikroskopischen Körnern oder sehr kleinen Tafeln im Eisen des normalen Stahls enthalten und bildet ein grauschwarzes Pulver; die andere ist krystallinisch in grofsen Tafeln in gut geglühtem Stahl enthalten, man kann sie in silberglänzenden Tafeln isoliren und ist sie identisch mit dem von Sorby beschriebenen Blättchen. Der Procentgehalt des Gesammtkohlenstoffs. der als Carbid erhalten wird, ist gröfser bei hartem als bei weichem Stahl. Bei hartem Stahl 92 Proc., bei weichem 74 Proc. Dieser Verlust an Kohlenstoff rührt aber nicht von einer Zersetzung des Carbides, sondern von derjenigen einer unbeständigen Sulfocarbidverbindung des Eisens her, die in weichem Stahl bis zu 25 Proc. existiren kann. Da dieser Verlust in gut geglühtem Stahl derselbe ist wie in normalem Stahl, so kann dies nicht, wie Ledebur vermuthete, auf die Anwesenheit von Härtungskohlenstoff zurückgeführt werden. Der Kohlenstoff im gehärteten Stahl existirt hauptsächlich in Lösung oder als äufserst armes Carbid. Bei der galvanischen Auflösung des gehärteten Stahls beträgt der Kohlenstoffverlust ungefähr 50 Proc. des Gesammtkohlenstoffs. Bei Manganstahl entsteht bei analoger Behandlung ein wenig beständiges Doppelcarbid Fe_7MnC_3. *Tr.*

Friedrich C. G. Müller. Die Untersuchungen von J. O. Arnold und A. A. Read über die Formen des Kohlenstoffs im Stahl[1]). — Die Versuche von Arnold und Read sind nach Verfasser nicht ganz einwandfrei, insofern als die Weyl'sche elektrolytische Lösungsmethode zur Bestimmung des Gesammtkohlenstoffs dienen soll, in dem Rückstande also nicht nur das Carbid, sondern auch der hydratische Kohlenstoff vorhanden ist. Ferner ist die chemische Wirkung des elektrischen Stromes durch die Stromdichte bedingt, indem nur mit geringeren Dichten gearbeitet werden darf, um die Bildung von Fe_2Cl_6 zu vermeiden. Aus den Analysen geht hervor, dafs bei normalem, d. h. schnell auf 1050° erhitztem und an der Luft erkaltetem (0,96 C und 0,57 C) Stahl und ausgeglühtem mit 12,9 Proc. resp. 7,4 Proc. Rückstand derselbe reines Carbid Fe_3C darstellt. Weitere Proben mit 0,33 und 0,16 C enthielten nach den Analysen schon geringe Mengen von hydratischem Kohlenstoff und Stahl von 0,06 C davon bereits mindestens 10 Proc. Es folgt hieraus, dafs nur die kohlenstoffreichen Stahlsorten bei der elektrolytischen Lösung mit bestimmter Stromdichte ein einigermafsen reines Carbid liefern. Der Procefs des „annea-

[1]) Stahl u. Eisen 14, 849—851.

ling" hat auf die Bildung des Carbids keinen Einflufs, da dasselbe oberhalb 700° nicht mehr existirt, auch das 100stündige Erkalten vermehrt die Menge des Carbids nicht. Wohl aber wird die Structur und das äufsere Aussehen dadurch wesentlich beeinflufst. Bei normalem Stahl bildet das Carbid ein graues Pulver, bei ausgeglühten Stäben silberglänzende Plättchen. Unter dem Mikroskop erscheint der Stahl in gewöhnlichem Zustande als unregelmäfsige, undeutlich begrenzte krystallinische Grundmasse, in welcher das Carbid Fe_3C als mikroskopische Körner eingelagert ist. Bei ausgeglühtem Stahl erscheint das Carbid als gut ausgebildete, parallele Streifen von wechselnder Dicke, die bald gerade, bald wellenförmig, zuweilen unregelmäfsig verlaufen und so dem Stahl eine gneifsartige Structur verleihen, aus welcher Verfasser die gröfsere Verschiebbarkeit der Theilchen und das Aufhören innerer Spannungen erklären zu müssen glaubt. Noch weniger glaubt Verfasser die elektrolytische Auflösung bei gehärtetem Stahl anwenden zu dürfen, da dieser überhaupt in Schwefelsäure keinen Rückstand hinterläfst. Der von Arnold und Read aus gehärtetem Stahl erhaltene Rückstand von 0,5 bis 0,7 Proc. mit der Hälfte des Gesammtkohlenstoffs wird daher vom Verfasser als hydratischer Kohlenstoff betrachtet, dessen Gehalt an Fe_3C er nicht durch den Eisengehalt als bewiesen betrachtet, da es nicht feststeht, dafs der hydratische Kohlenstoff kein Eisen enthalten kann. Auch der aus manganreichem Tiegelstahl erhaltene Rückstand mufs nach Verfasser hydratische Kohle enthalten. Aus diesen Resultaten der Untersuchungen von Arnold und Read zieht Verfasser den Schlufs, dafs die elektrolytische Auflösungsmethode nicht zu empfehlen sei, da sie ja besonders bei gehärtetem Stahl als dem wichtigsten nicht genügt, dafs dagegen die Auflösung in verdünnter kalter Schwefelsäure viel eher ein reines Carbid liefert. Aus der Menge des verflüchtigten Kohlenstoffs bei normalem und gut ausgeglühtem Stahl glauben Arnold und Read auf die Existenz eines bereits zerfallenen Subcarbids schliefsen zu müssen, dessen Eisen sich löst, während der Kohlenstoff als Wasserstoffverbindung entweicht, während Verfasser den Rest des Kohlenstoffs, der in der Grundmasse bleibt, als Härtekohle bezeichnet, ein Subcarbid aber bis jetzt als solches noch nicht nachgewiesen sei und um so weniger angenommen werden könnte, als die Zusammensetzung der Grundmasse je nach der Härte beliebig schwankt. Zum Schlufs macht Verfasser ausdrücklich darauf aufmerksam, dafs die Untersuchungen sich nur auf ganz reinen Kohlenstoffstahl beziehen,

während in den sogenannten Specialstählen die Gesetze der Carbidausscheidung ganz andere seien. *B.*

P. Tabary. Ueber die Vertheilung des Gesammtkohlenstoffs im Gießereiroheisen [1]). — Die vom Verfasser ausgeführten Untersuchungen ergaben folgende Resultate der Analysen:

Proben von vier Abstichen:

I.	II.	III.	IV.
3,926	3,648	3,621	3,389
1,144	3,872	3,286	3,272
3,689	3,523	—	3,441
3,476	3,163	—	—

Eine Roheisenflosse von 900 mm Länge ergab in Abständen von 200 mm analysirt:

3,362 3,452 3,226 3,343 Proc. Kohlenstoff.

Von den drei Masseln bei Anfang, in der Mitte und am Ende des Abstiches wurden am oberen Ende, in der Mitte und am unteren Ende Proben entnommen und untersucht:

	I.	II.	III. Massel
Oberes Ende	3,530	3,553	3,444 Proc. Kohlenstoff
Mitte	3,550	3,716	3,498 " "
Unteres Ende . . .	3,005	3,444	3,403 " "

Der höchste Kohlenstoffgehalt findet sich also in der Mitte der Massel. Bei der Analyse von fünf Proben, die in gleichen Abständen aus der Höhe des Querschnittes obiger Masseln herausgenommen wurden, ergab sich ein Ansteigen des Kohlenstoffgehaltes vom unteren nach dem oberen Ende. *B.*

Henry Moissan. Ersatz des Kohlenstoffs durch Bor und Silicium im geschmolzenen Gußeisen [2]). — Verfasser hat Bor bezw. Silicium auf graues Gußeisen einwirken lassen und zieht aus seinen Versuchen folgende Schlüsse: Bor sowohl als auch Silicium vermögen den Kohlenstoff in geschmolzenem Gußeisen oder in einem Eisencarbid zu ersetzen. Diese Stoffe verhalten sich, wenn eine genügende Temperatur innegehalten wird, genau so wie wässerige Lösungen von gewissen Verbindungen, in denen wir den einen oder anderen Körper in Lösung oder als Verbindung fällen oder ersetzen. Daß der Ersatz des Kohlenstoffs nicht ganz vollständig eintritt, liegt daran, daß ein Gleichgewichtszustand zwischen der Siliciumverbindung des Eisens und dem

[1]) Rev. univers. des mines **28**, 98; Stahl u. Eisen **14**, 1075. — [2]) Compt. rend. **119**, 1172—1175.

Eisencarbid eintritt, ein Gleichgewichtszustand, der mit der Temperatur und mit den Verunreinigungen des Bades schwankt. Dies ist allgemein der Fall bei weifsem und grauem Gufseisen. *Tr.*

Hans Rubricius. Ueber gesetzmäfsig variirenden Siliciumgehalt im Roheisen eines und desselben Hochofenstiches[1]). — Verfasser hat bei Ausführung von Controlanalysen in Qualitätsroheisen im Siliciumgehalt erhebliche Differenzen gefunden und hat sich seine Vermuthung bestätigt, dafs die verschiedenen Resultate nicht Analysenfehlern zuzuschreiben sind, sondern von einer variirenden Zusammensetzung herrühren. Durch eine grofse Reihe von Beleganalysen zeigte sich, dafs von den unteren Partien des Eisenkastens des Hochofens nach oben der Siliciumgehalt zunimmt. So gab beispielsweise eine Probe folgende Werthe von unten nach oben: 1,15, 1,34, 1,43, 1,57, 2,17, 2,18, 2,20 Proc. Die Siliciumzunahme konnte mit dem Siliciumgehalte in kein Verhältnifs gebracht werden, es weist z. B. ein siliciumärmeres Eisen unter Umständen eine gröfsere Siliciumvermehrung in den oberen Partien auf. Der Grund hierfür dürfte nur in verschiedenen specifischen Gewichten des Siliciums gegenüber dem Eisen liegen. Zur richtigen Begutachtung eines Roheisens ist eine gute Probenahme nöthig. *Tr.*

Carl von Geyerstam. Ueber Aluminiumzusatz zu Flufsmetall[2]). — Verfasser hat hauptsächlich an Bessemereisen und Martinstahl Versuche mit Ferroaluminium und reinem Aluminium ausgeführt, um dichte, blasenfreie Gufsstücke zu erhalten. Die besten Resultate wurden hierbei erzielt, wenn während des Abstechens in gleichen Zeiträumen kleine, genau gewogene, reine Aluminiumstücke in die Coquillen geworfen wurden. Uebrigens scheint Aluminiumzusatz zu Stahl rücksichtlich der Blasenbildung ganz ebenso zu wirken wie erhöhte Temperatur. Man braucht um so höhere Aluminiumzusätze, je niedriger der Kohlenstoffgehalt und die Temperatur des Stahls ist. Werden die Zusätze gröfser als nöthig gemacht, so erhält man aufser unnöthigen Kosten theils schlechte Flächen, theils Pfeifenbildung. Interessant ist ferner, dafs man bei gröfseren Güssen dem Stahlgewicht nach etwas gröfsere Zusätze braucht als bei kleineren. Das kommt offenbar daher, dafs der Stahl dort länger flüssig bleibt, wodurch sich vor dem Erstarren mehr Aluminium oxydiren kann. Bei weichem Bessemermetall wurde nur dann ein möglichst kleiner Zusatz an-

---

[1]) Chemikerzeit. **18**, 1005. — [2]) Oesterr. Zeitschr. Berg- u. Hüttenw. **42**, 224—225.

gewandt, wenn dasselbe so schäumend war, dafs man ohne einen solchen die Stiefelschaftbildung nicht vermeiden konnte. Proben von mit Aluminiumzusatz in den Coquillen dargestelltem Flufsmetall zeigen, dafs die Festigkeitseigenschaften des Stahls entschieden vortheilhaft beeinflufst sind, indem die Festigkeit ungefähr unverändert bleibt, während die Dehnbarkeit wächst. Die Einwirkung scheint aufserdem bei härterem Stahl eine vortheilhaftere zu sein wie bei weicherem. *Tr.*

Faucan. Die Metall-, namentlich Stahlreinigung durch Aluminium[1]). — Wittenström hat zuerst das Aluminium zur Reinigung der geschmolzenen Metalle, besonders des Stahls und Eisens, verwendet. Setzt man beispielsweise 2 kg Aluminium zu einem 10 Tonnen wiegenden Eisen- oder Stahlbad, so wird dessen Flüssigkeit sofort erhöht, die stürmische Gasentwickelung hört auf und die aus solchem Metall gegossenen Blöcke besitzen reinere Formen, sind ohne Blasen und in der Wärme widerstandsfähiger. Die zunehmende Flüssigkeit des Bades erklärt Verfasser dadurch, dafs das Aluminium das im Bade enthaltene Oxyd reducirt. Die Erzeugung des Kohlenoxyds und der theilweisen Blasenursache hört hierdurch auf. Das oxydirte Aluminium geht nach oben und gelangt in die Schlacken. Damit dieser Procefs sich angemessen entwickelt und die verlangten Resultate liefert, mufs man die Aluminiummenge gut anpassen und dieselbe dem Metallbade im geeigneten Momente und so zuführen, dafs ihre Menge möglichst erleichtert wird. *Tr.*

F. Osmond. Ueber die Legirungen von Eisen und Nickel[2]). — Verfasser hat an einer Reihe von Eisennickellegirungen, die bereits von Hadfield analysirt waren, die Umwandlungspunkte nach der Methode des Erkaltens, sowie die magnetischen und mechanischen Eigenschaften während des Abkühlens bestimmt. *Tr.*

Howe. Ueber Manganstahl[3]). — Die Härte des Manganstahls nimmt durch rasches Erkalten ein wenig zu. Was den Zustand des Kohlenstoffs anlangt, so erhöht rasche Abkühlung die Menge des Härtungskohlenstoffs. Die Korngröfse des Manganstahls wächst durch rasches Abkühlen ein wenig, die Structur erscheint an den gehärteten Proben stärker markirt wie an den langsam erkalteten. Der gehärtete oder wiedergeglühte Manganstahl besteht 1. aus einer Masse Eisen mit Mangan und Härtungs-

---

[1]) Rev. univers. des mines 1894, S. 294; Ref.: Berg- u. Hüttenm. Zeitg. 53, 401—402. — [2]) Compt. rend. 118, 532—534. — [3]) Rev. univers. des mines 1894, S. 314; Ref.: Berg- u. Hüttenm. Zeitg. 53, 402—404.

kohle etc., 2. aus einem Carbid, dessen Zusammensetzung annähernd der Formel $Fe_{10}Mn_3C_5$ entspricht. Die Zusammensetzung dieses Carbids ist praktisch im gehärteten wie im wiedergeglühten Stahl die gleiche; von derjenigen des Carbids des Kohlenstahls unterscheidet sie sich dadurch, dafs das Mangan einen Theil des Eisens, der constant zu sein scheint, ersetzt. *Tr.*

H. Le Chatelier. Ueber Manganstahl[1]). — Der von Hadfield entdeckte *Manganstahl* ist eine Eisenmanganverbindung, die 13 Proc. Mangan enthält und ganz besondere Eigenschaften besitzt. Dieses Metall ist nicht magnetisch und ist von allen Eisenverbindungen diejenige, die den gröfsten elektrischen Widerstand darbietet; es ist um so hämmerbarer, je mehr es gehärtet ist. Hadfield hat nun neuerdings eine allotrope Art aufgefunden, die magnetisch ist. Man erhält sie, indem man den gewöhnlichen Manganstahl am besten auf 550° eine bis zwei Stunden erhitzt. Wird die magnetische Modification auf 800° oder höher erhitzt und läfst man dann rasch erkalten, so gewinnt man wieder die nicht magnetische Varietät. Verfasser giebt nun in seiner Arbeit eine Uebersicht über die elektrischen Leitungswiderstände der beiden Modificationen bei verschiedenen Temperaturen an. Hieraus ersieht man, dafs die beiden Curven bei 740° zusammenkommen und für höhere Temperaturen bleiben die gefundenen Werthe gleich. Verfasser schliefst daraus, dafs die Temperatur 740° diejenige ist, bei der die Umwandlung der beiden Varietäten eintritt. Der Ausdehnungscoëfficient für beide Varietäten ist gleich. *Tr.*

James S. de Benneville. Versuche über ein Wolframeisen[2]). — Als Verfasser ein Wolframeisen, welches reich an Wolfram war, mit Säuren, sowie mit schmelzenden Aufschlufsmitteln behandelte, erhielt er einen Rückstand, den er anfangs für metallisches Wolfram hielt, der sich aber als eine wolframreiche Eisenverbindung erwies, die in Folge ihrer Indifferenz gegen chemische Reagentien dem metallischen Wolfram glich. Verfasser liefs starke Salzsäure einwirken und bestimmte das in Lösung gegangene Eisen und Wolfram. Ferner wurde diese Verbindung mit Soda und Salpeter geschmolzen und schliefslich wurde ihr Verhalten gegen Silbernitrat geprüft. Die Verbindung erwies sich auf Grund von 16 Analysen, sowie nach ihrem Aussehen als sehr heterogen. Als die Verbindung mit ammoniakalischer Silbernitratlösung behandelt wurde, zeigte sich, dafs der Betrag des gelösten

---

[1]) Compt. rend. 119, 272—274. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 16, 297—304.

Wolframs immer sehr regelmäfsig war. Bei der Behandlung mit neutraler Silberlösung wurde Wolframsäure nicht gelöst; aus der Abwesenheit von Wolframsäure schliefst Verfasser, dafs alles Wolfram in Form einer Legirung vorliegt. Das chemische Verhalten dieser Legirung spricht für eine complexe Molekularformel Fe_3W_4. Dieselbe ist rein empirisch und dürfte die wahre Formel wahrscheinlich ein Multiplum hiervon sein. *Tr.*

H. Behrens und A. R. van Linge. Ueber Cementstahl, Ferrochrom, Wolframeisen, Chromstahl und Wolframstahl[1]). — Die in dieser Arbeit enthaltenen Mittheilungen bilden eine allgemeine Ergänzung zu den Beobachtungen und Schlüssen einer früheren Arbeit, welche über das mikroskopische Gefüge der Metalle und Legirungen handelt. 1. *Roher Cementstahl*, der aus Puddeleisen von Dannemora bereitet war, bricht leicht, die Bruchstücke sind rauh, er läfst sich schwer feilen und poliren. Um die harte Substanz dieses Stahls zu isoliren, haben Verfasser denselben mit einer Mischung aus 1 Thl. concentrirter Schwefelsäure und 4 Thln. Wasser behandelt. Der hierbei erhaltene Rückstand betrug 3,5 bis 5 Proc. Die auftretenden Gase besafsen einen knoblauchartigen Geruch. Den harten Körper reinigt man durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure, entfernt Kohlepartikelchen durch Decantiren mit Wasser und kocht schliefslich mehrere Male mit Wasser. Man erhält so einen Rückstand von weifslicher Farbe, der vom Magneten stark angezogen wird. Die Härte liegt etwas über 5. Um diesen harten Körper zur quantitativen Analyse zu reinigen, wurde er, um die Spuren von Kohlenstoff zu beseitigen, mit einer Lösung von Natriumborwolframat (2,7) behandelt. Die Analyse ergab nunmehr 6,6 Proc. Kohlenstoff, während die Menge desselben im Cementstahl im Mittel 0,74 Proc. beträgt. Verfasser nehmen an, dafs der Kohlenstoff nicht gelöst, sondern nur bei einer hohen Temperatur gleichmäfsig vertheilt ist, ein grofser Theil dieses Kohlenstoffs setzt sich während des langsamen Erstarrens in Form eines Carbides ab, dessen Kohlenstoffgehalt wahrscheinlich für die Formel Fe_3C spricht. 2. *Wolframeisen und Wolframstahl*: Wolframeisen besitzt einen körnigen Bruch; Proben, die angeätzt und polirt oder durch Erhitzen gefärbt sind, geben mikroskopische Bilder, in denen man Conturen von fast rechteckigen Gebilden einer harten Substanz beobachtet. Zum Anätzen eignet sich am besten Salzsäure, zum Auflösen Schwefelsäure (1:4)

---

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas **13**, 155—181; Zeitschr. anal. Chem. **33**, 513—533.

bei 50°. Der Geruch des Gases, welches beim Lösen entwickelt wird, zeigt einen beträchtlichen Gehalt an Kohlenstoff. Der von Säure nicht angegriffene Theil bildet ein glänzend weifses Metallpulver, das vom Elektromagneten angezogen wird, nicht aber vom gewöhnlichen Magneten. Dieser Körper ist kein Carbid, höchst wahrscheinlich eine Verbindung von der Formel Fe_2W. 3. *Chromeisen*: Der Bruch des Chromeisens hat das Ansehen von weifsem, strahligem Gufs. In 10 bis 20 Proc. Cr enthaltenden Verbindungen können die weifsen, silberglänzenden Nadeln eine Länge von 15 mm erreichen. Königswasser von gewöhnlicher Concentration läfst die harte Substanz unangegriffen. Sie bildet Stäbchen. Die Zusammensetzung der harten Nadeln des Chromeisens mit 13,3 Proc. Cr und 5,5 Proc. C entspricht der Formel $Cr_2Fe_7C_3$, während die harte Verbindung eines Chromeisens mit 50 Proc. Cr ungefähr der Formel Cr_3FeC_2 entspricht. Ohne Zweifel vermehrt das Chrom den mechanischen und chemischen Widerstand der krystallinischen Verbindungen von Eisen und Kohlenstoff und die Menge dieser Carbide. Vielleicht besitzt das Chrom diese Eigenschaft in viel höherem Grade als irgend ein anderes Element. 4. *Chromstahl*: Der Bruch desselben gleicht demjenigen des gewöhnlichen Stahls, der reich an Kohlenstoff ist. Die Einwirkung von Säuren verläuft analog wie beim Chromeisen. Die harte Substanz gleicht, was Härte, Magnetismus und chemisches Verhalten betrifft, der harten Substanz aus Chromeisen mit 13 Proc. Cr. Der zweite Theil der Arbeit umfafst die analytische Prüfung. Zur Analyse der genannten Verbindungen des Chromeisens und Chromstahls wurden verschiedene Methoden angewendet. Die chromhaltigen Verbindungen erhitzt man mit Natriumsuperoxyd bis zum Schmelzen in einer Silberschale. Die Schmelze behandelt man mit Wasser und bestimmt im Filtrat die Chromsäure. Den Rückstand löst man in Salpetersäure, entfernt Spuren von Silber mit Salzsäure und fällt das Eisen mit Ammoniak. Der Kohlenstoff wurde nach der Methode von M. Sarnström und nach derjenigen von Petterson (Zeitschr. anal. Chem. 1893, S. 385) ermittelt. Auch im Chlorstrome haben Verfasser den harten Rückstand des Chromeisens zersetzt und den Chromgehalt aus dem Chromchlorid ermittelt. *Tr.*

William Thomson. Oxydation und Corrosion von Eisen und Stahl[1]). — Verfasser hat Versuche angestellt, welches die beste Schutzhülle für Eisen und Stahl ist, wenn letztere mit See-

[1]) Chem. Soc. Ind. J. **13**, 118—120.

wasser in Berührung kommen. Es wurden zu diesem Zwecke die Eisen- bezw. Stahlsorten mit verschiedenen Farbenschichten von bestimmter Dicke bedeckt und dann das Ganze in einer Mischung von Chlornatrium und Chlormagnesium aufbewahrt. Nach zwei oder drei Tagen begann Trübung des Wassers und nach längerer Zeit entstand eine Fällung von Eisenoxyd. Diese Trübung und Fällung von Eisenoxyd ist ein gutes Kriterium für die schützende Wirkung der verschiedenen Farben. Es zeigte sich hierbei, dafs Eisenoxyd, Bleiweifs und die sonstigen Handelsfarben im Verhältnifs zur Mennige wenig schützenden Einflufs besitzen; bei einem Anstrich mit Mennige trat keine Trübung der Salzlösung ein. Als Verfasser ferner zwei Eisenstücke, von denen das eine mittelst eines Kupferdrahtes mit einer Kupferplatte, das andere mit einer Zinkplatte verbunden war, in eine Salzlösung eintauchte, trat im ersten Falle starke Corrosion des Eisens ein, während im anderen Falle das Zink das Eisen vor Corrosion und Oxydation schützte. Verfasser glaubt deshalb, dafs es rathsam sein würde, zum Schutze von Brücken und Thürmen ein grofses Stück Zink im nassen Grunde mit dem Eisen in metallische Verbindung zu bringen. Es zeigte sich aber auch, dafs verschiedene Stahl- und Eisensorten unter einander galvanische Ströme erzeugen können. Man sollte hiervon besonders bei der Wahl des Materials zu Dampfkesseln Notiz nehmen. Da bei Kesseln, die zum Eindampfen von Aetznatron dienten, die Platten entlang der Nietlinie brüchig wurden und in einzelnen Fällen auch die Nietköpfe leicht abbrachen, so hat Verfasser das Verhalten des Eisens gegen Aetznatron geprüft, konnte aber keinen schädlichen Einflufs wahrnehmen. Vielleicht veranlafst das unter die Nietköpfe und zwischen die Platten gelangende Aetznatron beim Krystallisiren in Folge der Ausdehnung ein Brüchigwerden. *Tr.*

C. A. Burghardt. Verfahren, Eisenchlorid in feste und haltbare Form überzuführen [1]). — Da das zur Desinfection vielfach gebrauchte Eisenchlorid leicht zerfliefst und somit wenig transportfähig ist, so wird es nach folgendem Verfahren in die gewünschte Form gebracht. Man vermischt eine Lösung von Eisenchlorid mit einer Glaubersalzlösung und läfst die Masse krystallinisch erstarren. Das Glaubersalz schützt dann das eingeschlossene Eisenchlorid vor dem Zerfliefsen. *Op.*

P. Th. Muller. Molekulargewicht des Eisenchlorids [2]). — Verfasser hat das Molekulargewicht des Eisenchlorids nach der

---

[1]) D. R.-P. Nr. 75 547. — [2]) Compt. rend. **118**, 644—646.

Siedepunktsmethode, indem er absoluten Alkohol bezw. wasserfreien Aether als Lösungsmittel anwandte, ermittelt und gelangt auf Grund seiner Versuche zu der Formel $FeCl_3$. *Tr.*

F. A. Volkmann. Ueber Hydrate von Eisenjodür und -bromür[1]). — Nach Smith (Phil. Mag. 7, 156) bereitete sich Verfasser eine Lösung, indem er auf eine gewogene Jodmenge Eisenspäne im Ueberschufs gab und eine gemessene Menge Wasser zusetzte. Um die anfangs eintretende Reaction zu Ende zu führen, kocht man schliefslich die braune Flüssigkeit, bis keine Joddämpfe mehr entweichen. Die filtrirte Lösung wird alsdann im Exsiccator verdunstet und liefert das Hydrat $FeJ_2 . 4 H_2O$ in dünnen, symmetrischen, sechsseitigen Tafeln. Eine Lösung, die $FeJ_2 + 8,5 H_2O$ enthielt, schied beim Abkühlen auf — 16° dünne Nadeln des Hydrats $FeJ_2 + 6 H_2O$ ab. Aus derselben Lösung durch langsames Abkühlen in Gegenwart eines Krystalls $FeJ_2 + 6 H_2O$ kann man dieses Hydrat auch in Form dünner, hellgelber Prismen erhalten. Einen bestimmten Schmelzpunkt besitzt es nicht, bei ca. + 8° geht es in das Hydrat mit $4 H_2O$ über. Eine Lösung von $FeJ_2 + 9 H_2O$ erstarrte beim Abkühlen auf — 30° zu einer festen Masse. Ein Theil dieser Masse in eine auf — 10° abgekühlte Lösung von $FeJ_2 + 10,5 H_2O$ gebracht, gab eine reichliche Abscheidung von kleinen, tafelförmigen Krystallen des Hydrats $FeJ_2 + 9 H_2O$. Gröfsere, durchsichtige, grüne Krystalle dieses Hydrats entstehen auch aus der vom Hydrat $FeJ_2 + 6 H_2O$ getrennten und auf — 11° abgekühlten Mutterlauge. Aus einer Lösung von $FeJ_2 + 8,25 H_2O$ schied sich bei gewöhnlicher Temperatur das Hydrat mit $4 H_2O$, beim Abkühlen auf — 10° dasjenige mit $6 H_2O$ ab, während nach Entfernung der letzteren Krystalle die Mutterlauge nahezu vollständig unter Abscheidung des Hydrats mit $9 H_2O$ erstarrte. Eine Lösung von $FeBr_2 + 9 H_2O$ lieferte hellgrüne, seidenartige, kleine, zerfliefsliche Krystalle des Hydrats $FeBr_2 + 6 H_2O$. Beim Erwärmen werden diese Krystalle zwischen 45 und 50° feucht unter Bildung des Hydrats $FeBr_2 + 4 H_2O$, welches kleine, hellgrüne Krystalle bildet, die sich an der Luft leicht bräunen. *Tr.*

P. T. Walden. Ueber die Doppelchloride und -bromide von Cäsium, Rubidium, Kalium und Ammonium mit dreiwerthigem Eisen, sowie Beschreibung zweier Ferro-Ferridoppelbromide[2]). —

---

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. [5] **26**, 239—250; Ref.: Chem. Centr. **65**, II, 610—611. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. **7**, 331—338; Sill. Am. J. [3] **48**, 283—290.

Die Salze wurden durch Mischen von Lösungen der einfachen Halogenide, Einengen und Abkühlen bis zur Krystallisation dargestellt. Erhalten wurden folgende drei Typen von Salzen:

Typus 3:1	Typus 2:1	Typus 1:1
$Cs_3FeCl_6 . H_2O$	$Cs_2FeCl_5 . H_2O$	$CsFeCl_4 . {}^1/_2 H_2O$
	$Cs_2FeBr_5 H_2O$	$Cs . FeBr_4$
	$Rb_2FeCl_5 H_2O$	$NH_4FeBr_4 2 H_2O$
	$Rb_2FeBr_5 H_2O$	
	$K_2FeCl_5 . H_2O$	
	$(NH_4)_2FeCl_5 H_2O$	

Diese Doppelchloride sind alle roth, aufser $CsFeCl_4 . {}^1/_2 H_2O$, das allein strohgelb gefärbt ist. In den Schattirungen der Salze zeigt sich eine deutliche Stufenfolge. $(NH_4)_2FeCl_5 . H_2O$ ist tief rubinroth, heller schon sind die entsprechenden Cäsium- und Rubidiumsalze, am hellsten ist das Kaliumsalz. Die Doppelbromide sind durchweg tief dunkelgrün, fast schwarz und ganz undurchsichtig. *Ferro-Ferrisalze*, $RbBr . FeBr_2 . 2 FeBr_3 . 3 H_2O$ und $KBrFeBr_2 . 2 FeBr_3 . 3 H_2O$: Lösungen von Eisenbromid von Bromkalium bezw. Bromrubidium, die freies Brom enthielten, gaben diese Salze, von denen das Rubidiumsalz rhombische, das Kaliumsalz würfelförmige, dunkelgrüne Krystalle bildet. *Tr.*

Henryk Arctowski. Ueber die künstliche Darstellung von Hämatit [1]). — Verfasser hatte schon früher wiederholt beobachtet, dafs ein starker Strom von Chlorammondämpfen, wenn er über ein Stück stark verrostetes und bis zur schwachen Rothgluth erhitztes Eisen strich, diesen Ueberzug von Eisenoxyd zum Krystallisiren brachte. Diese Bildungsweise von Eisenglanz erklärt es vielleicht auch, dafs die Gase der Fumarolen, die Chlorammon enthalten und die durch Spalten hindurchgehen, Veranlassung geben können zur Bildung von Eisenglanz und Hämatitkrystallen, die man im Allgemeinen, wenn auch nicht immer, in solchen Spalten antrifft. Verfasser hat nun Chlorammondämpfe über Eisenoxyd, das auf verschiedene Temperaturen erhitzt war, geleitet. Bei 350° entstand nur ein Doppelsalz von Chlorammon und Eisenchlorid, bei 600° bildeten sich schon kleine Krystalle, während bei 700° endlich das Eisenoxyd in den wahrscheinlich vollkommen dissociirten Chlorammondämpfen krystallisirt. Die so gewonnenen Krystalle sind zwar sehr klein, zeigen aber sehr schön die Formen des Hämatits. *Tr.*

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 8, 377—379; Belg. Acad. Bull. [3] 27, 933—936.

F. H. Hemingway. Fabrikation von Eisenoxyd[1]). — Zur
arstellung von venetianischem Roth und anderen hauptsächlich
us Eisenoxyd bestehenden Pigmenten wird der Eisenvitriol vor
ler Erhitzung gewöhnlich gepulvert, er wird aber dadurch stellen-
veise überhitzt und verliert an Farbe. Der Erfinder gieſst die
tark eingedampfte Vitriollösung nebst den Krystallen in Formen
on der Gestalt der Retorten, in denen die nachfolgende Erhitzung
rfolgen soll, taucht in die noch flüssige Masse einen Metallstab
ls Handgriff, läſst erstarren und bringt dann die Masse in die
etorten. Diese sind vertical gestellt und so angeordnet, daſs
wischen je zweien ein Feuerungscanal sich befindet. Von oben
vird das Sulfat eingeführt und das entstandene Eisenoxyd fällt
b und wird unten von Zeit zu Zeit abgezogen. Dadurch wird
ler Proceſs continuirlich. Die sauren Dämpfe werden wie ge-
vöhnlich abgeleitet. *Op.*

H. und W. Pataky. Darstellung von Eisenoxydfarben[2]). —
Reine Eisenoxydfarben von werthvollen Eigenschaften erhält man,
venn man künstliche oder natürliche Eisenoxyde mit Aetz- oder
kohlensaurem Alkali glüht, das Glühproduct mit (am besten
eiſsem) Wasser löscht, auswäscht und den Rückstand glüht.
Behufs Erzielung eines reinen Roths wird zum Auswaschen des
Glühproductes schwach angesäuertes Wasser verwendet. *Op.*

H. und W. Pataky. Darstellung von Eisenoxydfarben [Zusatz-
patent][3]). — Bei dem Verfahren gemäſs Patent Nr. 76686 werden
an Stelle der daselbst vorgeschriebenen kaustischen und kohlen-
sauren Alkalien auch Alkalinitrate verwendet. *Op.*

M. N. d'Andria. Verbesserungen in der Fabrikation von
Eisenoxydfarben[4]). — Durch die zur Zersetzung von Ferrosulfat
erforderliche Temperatur wird der Farbenton ungünstig beeinfluſst.
Die vollständige Entfernung der Schwefelsäure aus dem Ferro-
sulfat erfolgt bei niedriger Temperatur, wenn man ein Gemenge
von Ferrosulfat und Magnesiumsulfat erhitzt; letzteres wird durch
Auswaschen nach der Erhitzung entfernt und das Eisenoxyd da-
durch in fein vertheiltem Zustande und mit mehr leuchtender
Farbe gewonnen. *Op.*

Th. Montgomery Lightfoot. Chemisches Verhalten von
Arsenkies[5]). — Verfasser hat Arsenkies, der von Quarz befreit
war und dessen Zusammensetzung der Formel $FeS_2 . FeAs_2$ ent-

[1]) Engl. Pat. Nr. 4001; Chem. Soc. Ind. J. 13, 163. — [2]) D. R.-P.
r. 76686. — [3]) D. R.-P. Nr. 77114. — [4]) Engl. Pat. Nr. 5349; Chem. Soc.
d. J. 13, 263. — [5]) Amer. Chem. Soc. J. 16, 624—633.

sprach, im Verhalten gegen Kaliumpermanganat, gegen Salzsäuregas und gegen Kupfersulfat untersucht. Um das Verhalten gegen Permanganat zu prüfen, wurden Versuche angestellt, bei denen 0,2 g Substanz (fein gepulvert) in einem Stöpselglase mit 50 ccm Permanganat wiederholt geschüttelt und im Filtrat schliefslich der oxydirte Schwefel als schwefelsaurer Baryt gefällt wurde. Die Permanganatlösungen wurden $^1/_{100}$-normal, 1 proc., 3- und 5 proc. genommen, die Einwirkungszeit betrug eine, zwei, drei, vier oder fünf Stunden. Es wurden immer zwei Versuche angestellt, die jedoch zuweilen sehr grofse Differenzen aufwiesen. Die Versuchsreihen wurden bei gewöhnlicher Temperatur und bei 100° ausgeführt. Die beste Uebereinstimmung ergab sich bei den Versuchspaaren bei Anwendung von $^1/_{100}$-Normal-Permanganat. Es hat schliefslich Verfasser den Procentgehalt des durch Permanganat oxydirten Schwefels von Arsenkies mit dem in analoger Weise von Brown bestimmten Schwefel von Pyrit und Marcasit verglichen und dies durch Curven veranschaulicht. Die Schlüsse, welche Verfasser aus seinen Zahlenwerthen zieht, haben insofern wenig Bedeutung, als die von ihm bei den Doppelversuchen gefundenen Resultate zuweilen ganz enorm von einander abweichen, so dafs ein sogenannter Durchschnitt, wie ihn Verfasser aus solchen Zahlenpaaren zieht, doch etwas gewagt erscheint. In einer neuen Versuchsreihe hat Verfasser Arsenkies in trockenem Salzsäuregas ein, zwei und drei Stunden bei 300 und 325° erhitzt und den im Rückstande verbleibenden Schwefel bestimmt. Die gewonnenen Resultate wurden mit den von Brown in analoger Weise am Pyrit und Marcasit erhaltenen Resultaten verglichen, doch ist auch hier keinerlei Gesetzmäfsigkeit zu erkennen. Schliefslich hat Verfasser Arsenkies mit wässeriger Kupfersulfatlösung im geschlossenen Rohre sechs Stunden auf 200° erhitzt. Weil wenig Eisenoxydul in der Lösung sich vorfand, nimmt Verfasser das Eisen in dem Mineral in Oxydform an. *Tr.*

H. Erdmann. Ueber Alaune und besonders über den Kali-Eisenalaun, einen höchst zersetzlichen Körper[1]). — Die Schmelzpunkte der Thonerdealaune von K, Rb und Cs steigen von 92,5 zu 105 zu 120,5° entsprechend den diesbezüglichen Atomgewichten 39, 85 und 133. Wird Aluminium durch Eisen substituirt, so erhält man folgende Schmelzpunkte: Aluminiumrubidiumalaun 105°, Rubidiumeisenalaun 60°, Kaliumeisenalaun 33°. Auffallend ist das Sinken der Schmelzpunkte bei diesen Alaunen durch den Eintritt

[1]) Zeitschr. Naturw. 1894, S. 113—114; Ref.: Chem. Centr. 65, II. 727.

des Eisens. Der K.Fe-Alaun als organisches Salz schmilzt also schon unter Blutwärme. Hieraus erhält man eine Erklärung für die grofse Zersetzlichkeit dieses Körpers und die Schwierigkeit seiner Darstellung, die nur bei 2 bis 5° möglich ist. *Tr.*

Nickel, Kobalt.

W. Stahl. Chlorirende Röstung armer Nickelerze [1]). — Dies Verfahren wurde bei schwer zersetzbaren Nickelverbindungen in folgender Weise ausgeführt. Die Erze wurden bis 1,5 mm Korngröfse zerkleinert und wenn das Nickel als Schwefel-, Arsen- oder Antimonverbindung vorhanden war, bei angehender Rothgluth todtgeröstet. Man röstete abwechselnd oxydirend und nach dem Einmengen von Sägemehl in das Röstgut reducirend, bis zur völligen Zersetzung. Das todtgeröstete Erz wird alsdann mit 6 Proc. reinem, pulverisirtem Eisenkies und mit 12 Proc. Abfallsalz gemengt und im Chlorirungsofen drei Stunden auf angehende Rothgluth erhitzt, dann unter häufigem Umrühren bei mäfsiger Temperatur weiter geröstet, bis blaue Flammenerscheinungen nicht mehr wahrzunehmen sind und eine Laugenprobe die Beendigung des Processes, d. h. die Bildung von Nickelchlorid, anzeigt. In Laugebottichen wird dann das Röstgut mit schwach saurem Wasser, das durch Condensation der sauren Röstgase in einem Condensationsthurme gewonnen wurde, ausgelaugt. Die Laugen enthalten neben Nickelchlorür beträchtliche Mengen von Alkalisulfat und Alkalichlorid, sowie meist minimale Salzmengen der alkalischen Erden, des Kobalts, Zinks, Mangans, Kupfers, Eisens etc. Nach einem bekannten Verfahren werden die Laugen schliefslich auf reine Nickelverbindungen verarbeitet. *Tr.*

Knut Styffe. Nickel und dessen wichtigste Legirungen [2]). — Nach einer kurzen geschichtlichen Einleitung bespricht Verfasser das Vorkommen des Nickels. Hierbei berücksichtigt er hauptsächlich diejenigen Erze, in denen das Nickel in solcher Menge vorkommt, dafs es mit Vortheil daraus gewonnen werden kann. Es kommen hierbei besonders arsenikhaltige Erze, schwefelhaltige Erze und wasserhaltige Silicate, vor Allem der in Neu-Caledonien vorkommende Garnierit in Betracht. Im zweiten Theile der Arbeit führt Verfasser die Methoden zur Darstellung des Nickels an. Dieselben sind natürlich je nach den angewandten Erzen ver-

[1]) Berg- u. Hüttenm. Zeitg. 53, 105. — [2]) Oestr. Zeitschr. Berg- u. Hüttenw. 42, 307—311, 324—327, 340—341 und 354—357.

schieden. Alle verfolgen zunächst aber den Zweck, ein von Arsen und Schwefel möglichst freies Nickeloxydul darzustellen, welches jedoch, wenn es zur Darstellung von Neusilber oder anderen kupferhaltigen Legirungen verwendet werden soll, Kupfer, im Falle es jedoch für die Herstellung von Eisenlegirungen dienen soll, wohl Eisen, aber kein Kupfer enthalten darf. Besonders berücksichtigt ist in diesem Theile die Behandlung der canadischen und neucaledonischen Nickelerze. Der Raffinationsstein, das durch den Raffinirprocefs gewonnene Product, mag dasselbe nun im Flammenofen oder im Bessemer-Converter entstanden sein, besteht fast ausschliefslich aus Schwefelnickel, neben Schwefelkupfer, falls der Rohstein kupferhaltig war, und soll nicht mehr als 0,5 bis 0,75 Proc. Eisen enthalten, aber nicht weniger als 16 Proc. Schwefel, um leicht pulverisirt werden zu können. Um die in dem Raffinationsstein enthaltenen Schwefelmetalle in Oxyde zu verwandeln, wird derselbe fein pulverisirt und dann geröstet. Um Nickel zur Bereitung von Eisenlegirungen kupferfrei zu erhalten, bedient man sich gewöhnlich einer Trennung auf nassem Wege, doch wird zu diesem Zwecke auch eine von L. Thomson und Ch. Bartlett ausgearbeitete Methode, um Kupfer auf trockenem Wege aus dem Nickel abzuscheiden, angewendet. Diese Methode besteht darin, dafs man die Rohsteine entweder im Converter oder durch Röstung und Schmelzung im Schachtofen auf einen gewissen Grad concentrirt und die so gewonnenen Producte dann unter Zusatz von Natriumsulfat im Schachtofen niederschmilzt, wobei dieses zu Schwefelnatrium reducirt wird und sich vorzugsweise mit Schwefelkupfer und Schwefeleisen zu sehr leichtflüssigen Verbindungen vereinigen soll. Beim Abstechen und Abkühlen sammelt sich dann alles Schwefelnickel, als specifisch schwerer, auf dem Boden, während man die oberen Lagen leicht abheben kann. Es wird dann weiter die Reduction des Nickeloxyduls und die Verarbeitung des reducirten Nickels, das eine schwammige Metallmasse bildet, zu compactem Nickelmetall, beschrieben. In einem weiteren Theile der Arbeit werden die Eigenschaften und die Anwendung des Nickels ausführlich aufgezählt. In dem letzten Theile der Arbeit führt Verfasser die Legirungen des Nickels mit Kupfer und anderen Metallen oder mit Kupfer allein und schliefslich mit Eisen und Stahl an. *Tr.*

R. Fleitmann. Darstellung von walz- und schmiedbarem Flufsnickel und dessen Legirungen [1]). — Das Verfahren hat den

[1]) D. R.-P. Nr. 73423.

Zweck, Nickel bezw. dessen Legirungen möglichst vollständig von einem Gehalt an Schwefel, Kohlenstoff, Mangan und Eisen zu befreien. Zunächst wird der Schwefel beseitigt, und zwar in folgender Weise: Das Rohnickel wird in geschmolzenem Zustande in eine Bessemerbirne abgestochen und mit einer geeigneten Menge Mangan versetzt, wodurch, ähnlich wie beim Eisen, eine Verschlackung des Schwefels bewirkt wird. Hierauf wird atmosphärische Luft durchgeblasen, wodurch eine Oxydation des im Nickel enthaltenen Kohlenstoffs, Mangans und Eisens herbeigeführt wird. Da nach beendeter Verbrennung des Kohlenstoffs das Bad sehr strengflüssig wird, so wird in diesem Zeitpunkte der Luft Sauerstoff beigemischt, wodurch eine lebhaftere Verbrennung des Eisens und in Folge dessen auch gröfsere Flüssigkeit des Bades erzielt wird. Der überschüssige Sauerstoff des Bades wird dann durch bekannte Reductionsmittel entfernt. *Op.*

G. F. Campbell. Ueber die Cäsium-Kobalt- und Cäsium-Nickeldoppelchloride, -bromide und -jodide[1]. — Die vom Verfasser im Anschlufs an seine früheren Versuche dargestellten Doppelsalze gehören folgenden drei Typen an:

3:1 Typus	2:1 Typus	1:1 Typus
Cs_3CoCl_5	Cs_2CoCl_4	$CsCoCl_3 + 2H_2O$
Cs_3CoBr_5	Cs_2CoBr_4	
	Cs_2CoJ_4	$CsNiCl_3$
		$CsNiBr_3$

Kobalt bildet also viel leichter als Nickel Doppelsalze. Die Farbe der Kobalt enthaltenden Doppelsalze ist schön blau, die entsprechenden Bromide und Jodide sind grün gefärbt, während die beiden angeführten Nickelsalze gelb sind. Die beiden Nickelsalze bilden mikroskopische Krystalle, die zwei Salze vom Typus (3:1) werden in gut ausgebildeten Krystallen, wahrscheinlich Würfeln und Octaedern, erhalten. Die Salze vom Typus (2:1) bilden breite Tafeln oder Prismen, das Salz $CsCoCl_3 + 2H_2O$ sehr kleine Tafeln. Neben dem blauen, schon erwähnten Salze konnte auch ein rothes Kobalt-Cäsiumchlorid vom Typus (1:1) erhalten werden. Alle diese Salze werden weifs, wenn man sie in Berührung mit Wasser oder Alkohol bringt, wahrscheinlich in Folge von Zersetzung. *Tr.*

P. Manhes und die Societé anonyme de metallurgie du cuivre. Entschwefelung von Schwefelnickel oder Rohnickel bezw. -kobalt[2]. — Das Schwefelnickel, Rohnickel bezw. -kobalt

[1] Sill. Am. J. 48, 418—420. — [2] D. R.-P. Nr. 77427.

wird nach möglichst vollständiger Abscheidung des Eisens in geschmolzenem Zustande mit einem Gemenge Alkali oder Erdalkali und dem Chlorid desselben Alkali- oder Erdalkalimetalles behandelt, wodurch der Schwefel an Alkali gebunden verschlackt wird. *Op.*

A. Villiers. Ueber die Metallsulfide [1]. — Verfasser weist auf den allgemein bekannten Widerspruch hin, wonach die Sulfide des Nickels und Kobalts, sobald sie vermittelst Alkalisulfid ausgefällt sind, sich schwierig nur von Salzsäure angreifen lassen, während doch die Lösungen der neutralen Salze des Nickels und Kobalts, die mit Mineralsäure angesäuert sind, nicht unmittelbar durch Schwefelwasserstoff gefällt werden. Baubigny hat allerdings 1882 constatirt, dafs zwar eine neutrale Lösung von Nickelsulfat mit Schwefelwasserstoff sofort keinen Niederschlag giebt, während nach und nach bei gewöhnlicher Temperatur allmählich eine Fällung eintritt, die allerdings nach Ablauf eines Monates noch nicht vollständig ist. Die Fällung wird nun durch eine Temperaturerhöhung begünstigt. Baubigny hat diese Thatsache durch die Bildung eines Sulfhydrates des Sulfides, das je nach der Temperatur und den Bedingungen der Lösung sich zersetzt und sich allmählich wieder bildet, zu erklären versucht und hat auch die Existenz eines in Wasser unlöslichen Sulfhydrates des Schwefelnickels nachgewiesen. Mit dieser Annahme ist jedoch Verfasser nicht einverstanden und beabsichtigt er in seiner nächsten Mittheilung zu zeigen, dafs Schwefelnickel sowie andere Metallsulfide im Augenblick ihrer Bildung andere Eigenschaften zu besitzen scheinen als die gefällten Sulfide. *Tr.*

A. Villiers. Ueber die Sulfide von Nickel und Kobalt [2]. — Wie bekannt, vermag schwefelhaltiges Schwefelammon Schwefelnickel zu lösen, was man an der dunkeln Färbung des Filtrates von Schwefelnickel erkennt. Schwefelfreies Schwefelammon thut dies hingegen nicht und liefert, wenn man beim Filtriren dafür sorgt, dafs keine Luft zutritt, ein farbloses Filtrat. Aehnlich ist es mit Natriumsulfid und mit Natriumsulfhydrat. Verfasser hat nun eine Nickellösung mit Natronlauge im Ueberschufs versetzt, nachdem er vorher, um eine Fällung des Nickeloxydes zu vermeiden, eine genügende Menge Weinsäure zugefügt hatte und hat schliefslich diese Lösung mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Er erhielt so keinen Niederschlag, sondern nur eine dunkelgefärbte Lösung. Hieraus geht hervor, dafs Schwefelnickel im Augenblick seiner

[1]) Compt. rend. **119**, 1208—1210. — [2]) Daselbst, S. 1263—1265.

Bildung in Schwefelnatrium löslich ist, während es, wie aus Obigem hervorgeht, in Schwefelammon nicht löslich ist. Es verhält sich also das Schwefelnickel im Augenblick seiner Bildung dem Schwefelnatrium gegenüber anders als das betreffende Sulfid und läſst sich diese Verschiedenheit nur durch eine molekulare Veränderung erklären. Analoge Versuche beim Schwefelkobalt zeigen, daſs Schwefelkobalt im Augenblick seiner Lösung sich nicht in Alkalisulfid löst, oder besser, es lagert sich mit solcher Schnelligkeit in die unlösliche Modification um, daſs es der Einwirkung des Schwefelnatriums entgeht. *Tr.*

A. Werner und A. Miolati. Beiträge zur Constitution anorganischer Verbindungen. Zweite Abhandlung [1]). — In Fortsetzung einer früheren Abhandlung [2]) wird eine gröſsere Anzahl Messungen molekularer elektrischer Leitfähigkeiten von Metallammoniaksalzen mitgetheilt und dadurch die Untersuchung zu einem vorläufigen Abschluſs gebracht, indem im Gesammtbilde des Verlaufs der molekularen Leitfähigkeiten bei den charakteristischen und wichtigsten Gruppen der Kobalt-, Chrom- und Platin-Ammoniakverbindungen eine so deutliche Gesetzmäſsigkeit zu Tage tritt, daſs man in Zukunft aus der Leitfähigkeit eines Metallammoniaksalzes dessen Constitution leicht ableiten können wird. Die Resultate zeigen vollständige Uebereinstimmung zwischen dem aus den theoretischen Anschauungen zu erwartenden und dem thatsächlichen Verhalten der Verbindungen. Eine Zusammenstellung der bisherigen Messungen zeigt, daſs bei solchen Verbindungen, die auſserhalb des coordinirten complexen Radicals *ein* einwerthiges Ion gebunden enthalten, die Variation der molekularen Leitfähigkeit sich zu 11 Einheiten von 96,7 bis 108,5 ergiebt; bei Verbindungen, die auſserhalb des coordinirten complexen Radicals *zwei* einwerthige Ionen gebunden enthalten, beträgt die Variation 33 Einheiten von 234,4 bis 267,6 und bei solchen mit *drei* einwerthigen Ionen 43 Einheiten von 383,8 bis 426,9. Mit steigender Anzahl von Ionen nimmt also die Variation der Werthe der Leitfähigkeit, entsprechend der weniger einfachen Spaltung der Salze in Ionen, zu. Aus dem für die Leitfähigkeit gefundenen Werthe kann mit Leichtigkeit auf die Zugehörigkeit der Verbindung zur einen oder anderen Classe geschlossen werden, da die Werthe von einer zur anderen einen Unterschied von mindestens 140 Einheiten zeigen. Die Verfasser haben die molekularen Leitfähigkeiten einer

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **14**, 506—521; Gazz. chim. ital. **24**, II, 408. — [2]) JB. f. 1893, S. 424.

Reihe Metallammoniaksalze zusammengestellt und ihre Constitutionsformeln in erwähnter Weise sichergestellt; die gefundene Constitution stimmt mit den von Werner[1]) früher entwickelten Ansichten. Die erwähnten Metallammoniaksalze sind sowohl den Platin- als den Kobalt- und Chrom-Ammoniakverbindungen angehörig. — Die Chlorotetraminchromsalze unterscheiden sich durch den normalen Verlauf der Leitfähigkeiten scharf von den analog zusammengesetzten Kobaltsalzen, die in wässeriger Lösung sofort in Tetraminroseosalze übergehen. Eine Untersuchung über die Leitfähigkeit des *Dichrokobaltchlorids* bot ein specielles Interesse; bei Auflösung in Wasser verwandelt dieses Salz sich sehr schnell in das Triaminpurpureo- und Triaminroseosalz, wie schon aus dem schnellen Farbenwechsel bei der Auflösung zu schliefsen ist; dies konnte sicher durch Bestimmung der Leitfähigkeit bei 1° nachgewiesen werden; bei dieser Temperatur geht die Umwandlung viel langsamer vor sich. Die Constitutionsformel

$$\left(Co\begin{matrix}(NH_3)_3 \\ H_2O \\ Cl_2\end{matrix}\right)Cl$$

des Dichrochlorids wird dabei sichergestellt. *Cr.*

S. M. Jörgensen. Zur Constitution der Kobalt-, Chrom- und Rhodiumbasen[2]). — Durch diese Arbeit wird eine frühere Mittheilung in wesentlichen Punkten vervollständigt. Zuerst wird über die Darstellung und Constitution der Aquotetraminxanthokobaltsalze berichtet: Der Ausgangspunkt für die Darstellung dieser Salze ist das Chloronitrotetraminkobaltchlorid, welches sich aus dem bei der Darstellung von Triaminkobaltnitrit erhaltenen, schwer löslichen Salz erhalten läfst. Dieses schwer lösliche Salz hat sich bei näherer Untersuchung als *Croceokobalt-Diaminkobaltnitrit* erwiesen; eine siedende Lösung von dieser Verbindung (0,5 g) in 5 proc. Silbernitratlösung (50 ccm) und ein paar Tropfen Essigsäure liefert beim Erkalten *Silberdiaminkobaltnitrit* in prachtvollen, diamantglänzenden, achtseitigen Tafeln. Versetzt man dagegen die heifse Lösung des schwer löslichen Salzes in Wasser mit einer passenden Menge Silberlösung, zeigt der nach Erhitzen gebildete Niederschlag nach Auswaschen mit kaltem Wasser unter dem Mikroskop nur die Nadeln des schwer löslichen Salzes und enthält keine Spur Silber. Der Procefs ist demnach reciprok. — Weit rationeller ist es demnach, das Chloronitrotetraminkobaltchlorid aus einem einfachen Croceosalz, z. B. aus

[1]) JB. f. 1893, S. 412. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. 7, 289—330.

dem Sulfat darzustellen; man erhält durch Erhitzen von Croceosulfat (10 g) mit 100 ccm concentrirter Salzsäure in siedendem Wasserbade bis zur lebhaften Gasentwickelung und Stehen in 24 Stunden eine treffliche Ausbeute des erwähnten Salzes, welches nach Decantiren der Flüssigkeit mit halbconcentrirter Salzsäure und dann mit Alkohol gewaschen und an der Luft getrocknet wird; durch Lösen in lauwarmem Wasser und Zusatz von dem doppelten Volumen concentrirter Salzsäure scheidet sich die Verbindung nach Stehen in kaltem Wasser wieder aus und bildet dann lange, dünne, bräunlichrothe Nadeln. Auch kalte Salzsäure verwandelt Croceosulfat im Laufe von 24 Stunden in Chloronitrotetraminchlorid, $(NO_2)Cl . Co(NH_3)_4Cl$. Beide Chloratome werden in der kalt und frisch bereiteten Lösung durch Silbernitrat sogleich gefällt, weil das Salz sich beim Lösen unter Wasseraufnahme zu einem entsprechenden Roseosalz, $NO_2 . Co(OH_2 . Cl)(NH_3)_4Cl$, verändert. Alle daraus abgeleiteten Salze enthalten 1 Mol. Wasser, welches jedoch loser als gewöhnlich bei Roseosalzen gebunden ist. Die Reactionen für wässerige Lösungen beziehen sich daher auf das Roseosalz: Aquotetraminxanthokobaltchlorid. In Chloronitrochlorid ist das eine Chloratom an eine besondere Valenz des Kobaltatoms gebunden; doch zeigt dieses Chloratom andere Eigenschaften als sonst das Purpureochlor, indem es nicht nur in wässeriger, kalt bereiteter Lösung durch Silbernitrat abgeschieden wird, sondern auch bei gänzlichem Abschlufs von Wasser als Ion fungirt und durch Silbernitrat in absolut alkoholischer Lösung entfernt wird. — *Aquotetraminxanthokobaltchlorid*,

$$NO_2 . Co \genfrac{}{}{0pt}{}{. OH_2 . Cl}{(NH_3)_4 Cl}$$

aus dem wasserfreien Salze durch Erwärmen mit Wasser (12 Thle.) und einigen Tropfen Essigsäure und Stehen der Lösung neben Vitriolöl erhalten, bildet rothe, blanke, in kaltem Wasser schwer, in heifsem leicht lösliche Krystalltafeln. Die Lösung scheidet auf Zusatz von 2 Vol. concentrirter Salzsäure das wasserfreie Salz ab. Verfasser theilt eine gröfsere Reihe Reactionen der wässerigen Lösung mit. Durch Schütteln des wasserfreien Chlorids mit frisch gefälltem Silberoxyd erhält man eine alkalische Lösung von *Aquotetraminxanthokobalthydrat*. — Das Chlornitrotetraminchlorid wird durch Erhitzen mit Salmiak, Wasser und etwas Ammoniak vollständig in gewöhnliches Xanthochlorid umgebildet, indem es 1 Mol. Wasser mit 1 Mol. Ammoniak vertauscht. Durch Erhitzen mit Natriumnitrit, Wasser und Salpetersäure wird das

Chlorid fast quantitativ in Croceonitrat verwandelt. Folgende Uebergänge verlaufen demnach fast quantitativ: Xanthochlorid ⟶ Croceochlorid ⟶ Chloronitrotetraminchlorid ⟶ Aquotetraminxanthochlorid ⟶ Xanthochlorid und Aquotetraminxanthochlorid ⟶ Croceochlorid. — *Basisches Aquotetraminxanthokobaltchlorid*,

$$NO_2 . Co \begin{matrix} . OH_2 . OH \\ . (NH_3)_4 Cl \end{matrix}$$

aus dem wasserfreien Chlorid durch Stehen mit verdünntem Ammoniak erhalten, bildet tief zinnoberrothe, rhombische Prismen, welche in Wasser ziemlich leicht löslich mit alkalischer Reaction sind; mit Salzsäure versetzt, liefert die Lösung beim Abkühlen das wasserfreie Chlorid. — Die kalte wässerige Lösung des wasserfreien Chlorids liefert, mit destillirter Bromwasserstoffsäure versetzt, *Aquotetraminxanthokobaltbromid* in dunkel zinnoberrothen, rhombischen Tafeln, die bei 90° 1 Mol. Wasser verlieren. — Aus dem wasserfreien Chlorid entsteht in ähnlicher Weise durch Versetzen der Lösung mit verdünnter Salpetersäure das entsprechende *Nitrat* in braungelben, mikroskopischen Octaëdern, welche in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich sind. Ebenfalls entsteht aus dem Chlorid und verdünnter Schwefelsäure das *Sulfat* als mikroskopische, braungelbe, rhombische Tafeln, in kaltem Wasser sehr schwer löslich. — Mit Kaliumplatinchlorürlösung giebt die verdünnte Lösung des Chlorids das *Platinchlorürdoppelsalz*

$$NO_2 . Co \begin{matrix} . OH_2 . Cl \\ . (NH_3)_4 Cl \end{matrix} . PtCl_2$$

als rothe Nadeln, welche in Wasser jedoch nicht unlöslich sind. — In ähnlicher Weise entsteht mit Natriumgoldchlorid das entsprechende *Goldchloriddoppelsalz* in dunkelrothen Krystallen. Dieses Salz enthält auf 1 At. Co nur 1 Mol. $AuCl_3$. — Das *Diaminkobaltnitrit*

$$NO_2 . Co \begin{matrix} . OH_2 \\ . (NH_3)_4 \end{matrix} : [(NO_2)_2 . (NH_3)_2 Co(NO_2)_2]_2$$

entsteht aus der kalt gesättigten Chloridlösung mittelst einer 4 proc. Lösung von Ammoniumdiaminkobaltnitrit: orangerothe, mikroskopische Tafeln. — Aus dem Chlorid und Ammoniumoxalat wird das *Oxalat*

$$NO_2 . Co \begin{matrix} . OH_2 \\ . (NH_3)_4 \end{matrix} : C_2O_4$$

als feines, orangerothes Krystallpulver erhalten. — Weiter berichtet Verfasser über die *Darstellung und Constitution der Dinitrotriaminkobaltsalze.* Der Ausgangspunkt für die Darstellung dieser Salzreihe ist das *Dinitrotriaminkobaltnitrit*, welches Verfasser in seinem letzten Aufsatze als Triaminnitrit beschrieb;

dieses Salz ist unzweifelhaft mit dem Salze von Gibbs[1]) identisch, wogegen es vorläufig zweifelhaft bleibt, ob dasselbe mit Erdmann's Triaminnitrit identisch ist; es wird wesentlich nach dem früher angegebenen Verfahren durch Oxydation eines ammoniakalischen Gemenges von Kobaltchlorid, Natriumnitrit und Salmiak dargestellt; die Ammoniakmenge ist hier von ausnehmender Wichtigkeit; die Reaction kann je nach der Ammoniakmenge in sechs verschiedenen, näher angegebenen Richtungen verlaufen, wozu noch eine siebente kommt, die sich bei sehr überschüssigem Ammoniak vollzieht. Bei den sechs erwähnten Reactionen bilden sich beziehungsweise *Ammoniumkobaltidnitrit*, *Ammoniumdiaminkobaltnitrit*, *Dinitrotriaminkobaltnitrit*, *Croceokobaltchlorid*, *Xanthokobaltchlorid* und *Croceodiaminkobaltnitrit;* bei der siebenten Reaction entsteht eine dunkelbraune, fast schwarze, leicht lösliche Verbindung, bei deren Zersetzung wieder Triaminnitrit in reichlicher Menge auftritt; keine der Reactionen verläuft rein, jedoch lassen sich unschwer bei zweckmäfsiger Variation der Ammoniakmenge das eine oder das andere obiger Reactionsproducte in weit überwiegender Menge erhalten; weniger als 5 Mol. Ammoniumnitrit auf 1 At. Kobalt lassen sich mit Vortheil nicht verwenden. Das Nähere bezüglich der Versuchsbedingungen mufs in der Originalabhandlung nachgesehen werden. — In reinem Zustande erhält man *Dinitrotriaminnitrit* durch Lösen von Ammoniumdiaminnitrit (10 g) in lauwarmem Wasser (120 ccm), Versetzen der Lösung mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit (6 ccm) und Erhitzen auf dem Wasserbade eine halbe Stunde; die Verbindung scheidet sich beim Erkalten in glänzenden, gelbbraunen, rhombischen Tafeln ab. Verfasser hat früher gezeigt, dafs Ammoniumdiaminkobaltnitrit, in der Kälte mit Ammoniak versetzt, beim Stehenlassen Xanthokobaltdiaminkobaltnitrit giebt, während es in der Hitze, mit Ammoniak behandelt, Flavodiaminnitrit liefert. — Wahrscheinlich wird bei den erwähnten Reductionen das Xanthodiaminnitrit dabei zuerst in Flavodiaminnitrit und 1 Mol. Triaminnitrit zersetzt, wonach das Flavosalz sich wiederum in 2 Mol. Triaminnitrit spaltet, so dafs schliefslich 3 Mol. des letzteren resultiren. Die Ueberführung des Flavosalzes in 2 Mol. Triaminnitrit gelingt leicht, dagegen ist die Zersetzung des Xanthodiaminnitrits in dem erwähnten Sinne nicht ausführbar; daher vermuthet Verfasser, dafs das bei obigem Processe ursprünglich gebildete Salz nicht das gewöhnliche Xanthodiaminnitrit, sondern das Diaminnitrit der

[1]) Proc. Amer. Acad. 10, 14 (1873).

labilen Form der Xanthosalze ist, welche früher als Nitritokobaltsalze beschrieben worden, aber welche passender *Isoxanthosalze* zu nennen sind. — Das Triaminkobaltnitrit wird endlich aus allerlei Dinitrotriaminsalzen durch Doppelzersetzung mit Natriumnitrit fast quantitativ abgeschieden; daher ist das Salz einfach als das Nitrit der Dinitrotriaminkobaltreihe aufzufassen. Nach den gemachten Erfahrungen ist die früher für das Triaminnitrit aufgestellte Formel

$$Co \begin{array}{l} \diagup NO_2 \\ - a \, . \, NO_2 \\ \diagdown a \, . \, a \, . \, NO_2 \end{array}$$

unhaltbar und durch die Formel

$$Co \begin{array}{l} \diagup NO_2 \\ - NO_2 \\ \diagdown a \, . \, a \, . \, a \, . \, NO_2 \end{array}$$

zu ersetzen. *Dinitrotriaminkobaltchlorid*, $(NO_2)_2Co(NH_3)_3 \, . \, Cl$, aus dem Triaminnitrit beim Erwärmen mit Wasser unter Zusatz von einigen Tropfen Essigsäure, Versetzen des heifsen Filtrats mit $^1/_2$ Vol. concentrirter Salzsäure und schnelles Abkühlen erhalten, bildet ein krystallinisches, intensiv bräunlichrothes Salz. In gröfserem Mafsstabe durch Zerreiben von Triaminnitrit (10 g) mit halbverdünnter Salzsäure, zeitweiliges Umrühren und Stehen durch 24 Stunden und Umkrystallisation des Rohproductes aus essigsaurem Wasser erhalten, bildet es ein schön glänzendes, fast zinnoberrothes Salz, das oftmals in mehrere Millimeter breiten Tafeln auftritt; es ist in kaltem Wasser wenig, in heifsem leicht löslich; durch Erhitzen mit 10 Thln. concentrirter Salzsäure wird es in Dichrochlorid umgewandelt. Durch Erwärmen von 1 g Chlorid mit 20 ccm Wasser, 2 g Ammoniumnitrat und etwas Ammoniak in einigen Minuten, bis gegen Kochen, schnelles Abkühlen der Lösung und Zusatz von 20 ccm verdünnter Salpetersäure scheidet sich beim Abkühlen und Umrühren saures Flavokobaltnitrat aus; demnach besitzt das Dinitrochlorid die Constitution

$$Co \begin{array}{l} \diagup NO_2 \\ - a \, . \, a \, . \, a \, . \, Cl \\ \diagdown NO_2 \end{array}$$

Auch das Triaminnitrit liefert auf die nämliche Weise Flavonitrat. Man hat demnach folgende, fast quantitativ verlaufende Uebergänge:

Ammonium-diaminnitrit	→	Triamin-nitrit	⇄	Dinitrotri-aminchlorid	→	Dichro-chlorid	⇄	Triamin-nitrit
↓		↓		↓				
Flavonitrat		Flavonitrat		Flavonitrat				

Dinitrotriaminbromid, $(NO_2)_2Co(NH_3)_3Br$, aus der Chloridlösung und Bromwasserstoffsäure erhalten, ist dem Chlorid ähnlich. — *Dinitrotriaminsulfat*, $[(NO_2)_2Co(NH_3)_3]_2 . SO_4 . 2 H_2O$, aus der Chloridlösung durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure und dann von Weingeist in Antheilen erhalten, ist gelbbraun und krystallinisch, in kaltem Wasser schwer, in heifsem, essigsaurem Wasser ziemlich leicht löslich. Schliefslich theilt Verfasser in einem besonderen Abschnitt einige theoretische Bemerkungen mit; er discutirt hier die Theorie von Werner und widerlegt Werner's Ansicht, dafs „mit dem Verlust eines Ammoniakmoleküls gleichzeitig Functionswechsel eines Säureesters X eintritt, indem derselbe die Eigenschaft, als Ion zu wirken, verliert“. Schliefslich giebt Verfasser einen Ueberblick über die Beziehungen, welche zwischen den Reihen der Kobalt-, Chrom- und Rhodiumammoniaksalze bestehen. *Cr.*

Mangan, Chrom.

L. Voltmer. Elektrolytische Darstellung von Mangan [1]). — Die Herstellung des Mangans erfolgt durch Elektrolyse eines geschmolzenen einfachen Haloidsalzes. Dem Elektrolyten werden Manganoxyde zugesetzt. Zur Ausführung des Verfahrens dient ein mit der negativen Elektricitätsleitung in leitender Verbindung stehendes metallenes Schmelzgefäfs, dessen oberer Theil durch eine isolirende Ausfütterung geschützt ist. In den unteren Theil ist ein herausnehmbarer metallener Behälter eingepafst, welcher als negative Elektrode und zur Aufnahme des ausgeschiedenen Metalles dient. *Op.*

O. Prelinger. Ueber Stickstoffverbindungen des Mangans [2]). — Das zu seinen Versuchen verwandte Mangan stellte Verfasser durch Elektrolyse einer Manganchlorürlösung mit Quecksilberkathode dar. Aus dem Quecksilbermangan wurde durch Glühen im Wasserstoffstrom reines Mangan gewonnen. Beim Ueberleiten von trockenem Stickstoff über Manganpulver bei Rothgluth färbte sich das Pulver dunkler und es wurden im Mittel 9,18 Proc. N aufgenommen. Wird dagegen unter raschem Erhitzen, ehe das Quecksilber vollkommen abdestillirt ist, Stickstoff über Manganamalgam geleitet, so tritt die Vereinigung von Stickstoff und Mangan unter Feuererscheinung ein. Versuche, die unter vermindertem Druck und langsamem Abdestilliren des Quecksilbers

---

[1]) D. R.-P. Nr. 74949. — [2]) Monatsh. Chem. 15, 391.

ausgeführt wurden, hatten dasselbe Resultat. Die so erhaltenen Proben zeigten denselben Stickstoffgehalt, wie die direct durch Ueberleiten über Mangan erhaltenen Producte. Dieses Nitrid entspricht der Zusammensetzung Mn_5N_2 und ist analog dem von Fremy und Silvestri erhaltenen Eisennitrid Fe_5N_2. Erhitzt man Mangan oder Manganamalgam im Ammoniakstrom, so tritt kein Erglühen ein und das erhaltene Nitrid enthielt im Mittel 13,59 Proc. N; es scheint demnach ein Nitrid Mn_3N_2 (14,56 Proc. N) vorzuliegen. Die Abweichung beruht wohl darauf, dafs es kaum möglich ist, luft- und wasserdampffreies Ammoniak zu erhalten. Die stickstoffärmere Verbindung nennt Verfasser *Mangannitrür*, die stickstoffreichere *Mangannitrid*. Das Mangannitrür ist ein matt metallisch glänzendes Pulver, das beim Zerreiben schiefergrau wird. Im Wasserstoffstrom bildet es Ammoniak, im Schwefelwasserstoffstrom Schwefelammonium. Mit Chlorammonium tritt folgende Umsetzung ein: $Mn_5N_2 + 20\,NH_4Cl = 5\,MnCl_2\,2H_4NCl + 12\,NH_3 + 2\,H_2$. Ammoniakentwickelung tritt auch beim Schmelzen mit Aetzkali auf. Das specifische Gewicht beträgt etwa 6,6. Das Mangannitrid ist dunkler, von lebhaftem Metallglanz und sein Pulver nimmt bei Druck leicht Metallglanz an. Gegen obige Reagentien verhält es sich dem Nitrür gleich. Von Säuren wird das Nitrür viel lebhafter angegriffen als das Nitrid. Besonders unterscheiden sich beide Verbindungen durch ihr Verhalten gegen Essigsäure, wodurch nur das Nitrür versetzt wird. Manganstickstoffverbindungen entstehen auch beim Erhitzen von Mangan an der Luft. Dagegen konnte durch Glühen von Oxydul-oxyd im Ammoniakstrom, sowie durch Erhitzen von Manganchlorür im Ammoniakstrom kein Stickstoffmangan erhalten werden. Glüht man Mn_3N_2 in einer Stickstoffatmosphäre, so erhält man Mn_5N_2, während letzteres im Ammoniakstrom in M_3N_2 übergeht. Aus beiden Verbindungen bezw. ihren specifischen Gewichten wird das Atomvolumen des festen Stickstoffs zu 4,56 bezw. 4,42 berechnet. Die Constitution der Verbindungen wird vom Verfasser wie folgt ausgedrückt:

```
Mn\\ v                  Mn\\ III
    N\                       N\
Mn//   \                        \
        >Mn                      >Mn
Mn\\ v /                  III   /
    N/                       N/
Mn//                    Mn//
```

Mr.

Jos. G. Hibbs und Edgar F. Smith. Einwirkung von metallischem Magnesium auf Mangansalze [1]). — Verfasser haben,

[1]) Amer. Chem. Soc. J. **16**, 822—823.

da hinsichtlich des Verhaltens von metallischem Magnesium gegen Mangansalze Widersprüche existiren, diese Versuche bei Anwesenheit von Alkohol und Aether wiederholt. Zur wässerigen Lösung von Manganchlorid gaben Verfasser Alkohol bezw. Alkohol und Aether und liefsen dann Magnesium zwei Stunden einwirken, destillirten nach dieser Zeit die Flüssigkeit ab und analysirten das zurückbleibende Material. Aus diesen Versuchen ergiebt sich, dafs die Gesammtsumme der Constituenten des analysirten Reactionsproductes geringer ist als die in Arbeit genommene Materialmenge. Wahrscheinlich wird nicht metallisches Mangan, sondern ein hydratisches Oxyd durch Magnesium gefällt und durch Wasser wird dann ein Sesquioxyd gebildet. *Tr.*

Max Gröger. Ueber die Oxydationsstufe des Mangans in den bei der Reduction des Kaliumpermanganats entstehenden Niederschlägen [1]. — Verfasser hat zwei Permanganatlösungen von verschiedener Stärke benutzt bei seinen Versuchen; die erste enthielt 10 g, die zweite 1 g Permanganat im Liter. Als Reductionsmittel wurden Natriumsulfit, Natriumthiosulfat, Jodkalium, Kaliumarsenit, Methylalkohol, Aethylalkohol, Amylalkohol, Glycerin, Aceton und Oxalsäure in neutraler bezw. alkalischer Lösung verwendet. Die Menge des Reductionsmittels betrug für 25 ccm der stärkeren Permanganatlösung 1 g, für die zehnmal verdünntere Lösung nur 0,1 g. Die Reduction selbst wurde in einem Kölbchen auf kochendem Wasserbade ausgeführt und der ausgeschiedene Niederschlag auf einem dichten, stärkefreien Filter gesammelt, ausgewaschen, mit Jodkalium und Salzsäure zersetzt und das ausgeschiedene Jod mittelst Natriumthiosulfat titrirt. Eine bestimmte Gesetzmäfsigkeit ergab sich hierbei nicht; die Oxydationsstufe des Mangans liegt, wie Wright und Menke schon angegeben haben, zwischen den durch die Formeln des Manganoxyds ($Mn_2O_2 + O$) und Manganhyperoxyds ($Mn_2O_2 + O_2$) gegebenen Grenzen. Wird die verdünnte neutrale Permanganatlösung mit den oben erwähnten Alkoholen reducirt, so scheidet sich kein Niederschlag aus, sondern es entsteht eine kaffeebraune Flüssigkeit. Man erhielt in diesen speciellen Fällen genau die für das Manganhyperoxyd stimmenden Werthe. Eine durch Aethylalkohol beispielsweise reducirte verdünnte [illegible]anganatlösung hielt sich monatelang unverändert, schied a[illegible]t auf Zusatz einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure, od[illegible]alilauge, oder Kaliumchloridlösung einen dunkelbraunen Niederschlag aus. *Tr.*

---

[1]) Chemikerzeit. 18, 743—744.

Henri Moissan. Schnelle Darstellung von Chrom und Mangan bei hoher Temperatur[1]). — Manganoxydul wird mit Kohlenpulver erhitzt durch einen Strom von 300 Amp. und 60 Volt. Die Reduction ist in fünf bis sechs Minuten beendigt. Bei einem Strom von 100 Amp. und 50 Volt dauert die Reaction 10 bis 15 Minuten. Der Kohlenstoffgehalt des Metalls schwankt zwischen 6,35 und 14,59 Proc., so lange kein überschüssiges Oxyd vorhanden ist, in diesem Falle sinkt der Kohlenstoffgehalt auf 4 bis 5 Proc. Letztere Proben vertragen auch das Stehenbleiben in offenen Gefäfsen, während die kohlenstoffreicheren durch die Luftfeuchtigkeit zersetzt werden. Es entweichen dabei aufser Wasserstoff eine Menge von Kohlenwasserstoffen. — Chromoxyd wird leicht, in 8 bis 10 Minuten, durch einen Strom von 350 Amp. und 50 Volt reducirt. Der Regulus ist glänzend und vollkommen geschmolzen. Schon ein Strom von 30 Amp. und 50 Volt genügt, um in 30 bis 40 Minuten 10 g Chrom abzuscheiden. Der Kohlenstoffgehalt schwankt zwischen 12,85 und 8,60 Proc. Eine Reinigung des Chroms ist möglich durch Umschmelzen im Lichtbogen bei Gegenwart von Chromoxyd. Man erhält so vollkommen kohlefreies Metall. Nicht nur Chromoxyd, sondern auch Chromeisenstein, $FeO Cr_2O_2$, läfst sich reduciren. Die erhaltene Chromeisenlegirung kann leicht in Chromat übergeführt werden, indem man sie in geschmolzenes Kaliumnitrat einträgt. Das Eisen bleibt als unlösliches Oxyd zurück, das Alkalichromat wird auf bekannte Weise gewonnen. Verfasser hält diese Methode für technisch durchführbar. *Mr.*

Henri Moissan. Neue Untersuchungen über Chrom[2]). — Während die Chromeisenlegirungen ihrer werthvollen Eigenschaften wegen allgemein bekannt sind, fehlen Untersuchungen über weitere Chromlegirungen. In einem continuirlich arbeitenden elektrischen Ofen hat Verfasser 20 kg metallisches Chrom dargestellt, das ziemliche Mengen Kohlenstoff enthielt. Chrom und Kohlenstoff bilden zwei definirte Carbide. Das erste entspricht der Formel C_2Cr_3. Es wurde erhalten, als ein grofser Ueberschufs an Kohle mit wenig metallischem Chrom einem Strom von 350 Amp. und 70 Volt ausgesetzt wurde. Der spröde Klumpen enthält fettglänzende Blätter des Carbids, das gegen concentrirte Säuren sehr beständig ist, aber von verdünnter Salzsäure langsam angegriffen wird. Schmelzendes Kaliumcarbonat wirkt wenig ein, während Kaliumnitrat es leicht zerstört. Die Dichte beträgt 5,62.

---

[1]) Bull. soc. chim. 11, 13—15. — [2]) Compt. rend. 119, 185—191.

Das Carbid vermag Wasser nicht zu zerlegen. Das zweite Carbid, CCr_4, wurde als Nebenproduct bei der Chromschmelze in Nadeln erhalten, die oft 1 bis 2 cm lang waren. Die Dichte der Krystalle betrug 6,72. — Die im vorstehenden Referat angegebene Reinigungsmethode hat den Nachtheil, dafs wohl ein kohlefreies, aber dabei stark sauerstoffhaltiges Chrom entsteht. Besser ist es daher, Chrom mit Kalk im Ofen zu erhitzen, wobei der gröfste Theil des Kohlenstoffs als Calciumcarbid gebunden wird. Man erhält so feine, körnige Proben mit 1,5 bis 1,9 Proc. C. In diesem reinen Zustande krystallisirt Chrom sehr gut und zwar in Würfeln und Octaëdern. Die vollkommene Reinigung des Chroms durch Kalk gelingt deshalb nicht, da leicht die umgekehrte Reaction eintritt und sich ein Doppeloxyd von Kalk und Chrom bildet. Dies sehr gut krystallisirende Doppeloxyd wurde nun bei möglichst hoher Temperatur zusammengeschmolzen und so kohlefreies, hämmerbares und polirbares Chrom erhalten. So dargestelltes Chrom hat die Dichte 6,92. Im Sauerstoffgebläse verbrennt Chrom unter Funkensprühen zu einem geringen Theile und wird durch die Verbrennungswärme oberflächlich geschmolzen. Im Ofen von Deville und Debray konnte 2 Proc. C haltiges Chrom nicht zum Schmelzen gebracht werden, selbst nicht bei Anwendung eines Knallgasgebläses. Kohlefreies Chrom verbrennt lebhaft vor dem Löthrohr, unter Bildung von Chromoxyd, es ist noch unschmelzbarer als das kohlenstoffhaltige. Dennoch kann es im elektrischen Ofen in lebhaftem Flufs erhalten werden und läfst sich dann sogar giefsen. Eisenfreies Chrom ist unmagnetisch. Das Carbid C_2Cr_3 ritzt Quarz sehr leicht, auch Topas, nicht aber Korund; CCr_4 ritzt stark Glas, vermag aber kaum Quarz zu ritzen. Reines Chrom ritzt kaum Glas. Dagegen kann das feinkörnige Chrom mit 1 bis 2 Proc. C nur mit dem Diamanten bearbeitet werden. Das reine polirte Chrom sieht etwas heller aus als Eisen. Das carburirte Chrom ist unangreifbar durch Kohlensäure und Feuchtigkeit. Polirte Flächen von reinem Chrom werden nach einigen Tagen an feuchter Luft matt, ohne jedoch sich dann weiter zu oxydiren. In Sauerstoff auf 2000° erhitzt, tritt lebhafte Verbrennung ein, beim Erwärmen auf 700° in Schwefeldampf tritt unter Erglühen Bildung von Chromsulfid ein. Mit Kohle auf gewöhnlichem Wege erhitzt, wird das Carbid CCr_4, im elektrischen Ofen dagegen C_2Cr_3 erhalten. Chrom und Silicium verbinden sich leicht zu einem Silicid, das gut krystallisirt, sehr hart ist, Rubin ritzt und selbst gegen schmelzende Nitrate beständig ist. Das Borid des Chroms ist ebenfalls gut krystallisirt, schwierig

angreifbar und sehr hart. Chlorwasserstoffgas wirkt bei Dunkelrothgluth unter Bildung von krystallisirtem Chromchlorür ein. Verdünnte wässerige Salzsäure greift Chrom in der Kälte wenig an, wohl aber bei Siedehitze. Macht man aber Chrom zum positiven Pol, so geht es auch in verdünnter kalter Salzsäure in Lösung. Mit concentrirter Schwefelsäure entwickelt Chrom schweflige Säure, verdünnte Säure löst es langsam bei Luftausschlufs zu blauem Chromosulfat. Rauchende Salpetersäure und Königswasser greifen das Metall nicht an. Sublimat verwandelt pulveriges Chrom in Chromsäure. Bei 1200° im Schwefelwasserstoffstrom erhitzt, tritt Bildung von krystallisirtem Chromsulfid ein. Bei dieser Temperatur wirkt auch CO_2 oberflächlich ein und das Metall bedeckt sich mit Kohle und grünem Oxyd. Kohlenoxyd wird reducirt, gleichzeitig bilden sich Carbide. Geschmolzener Kalisalpeter oder Kaliumchlorat greifen Chrom unter Lichterscheinungen an, dagegen ist geschmolzenes Kalihydrat ohne Wirkung. *Mr.*

A. Piccini. Ueber Lösungen des grünen Chromchlorids, $CrCl_3 . 6 H_2O$ [1]). — Fügt man zu einer wässerigen Lösung von grünem Chromchlorid eine Silbernitratlösung, so werden nur zwei Drittel des Gesammtchlors anfänglich ausgefällt, während das letzte Drittel nur nach und nach ausfällt, indem die grüne Farbe in Violett übergeht. Fluorsilber hingegen fällt alles Chlor aus und nach dem Filtriren bleibt die Flüssigkeit grünlich und ist nicht mehr trüb. Verfasser hat nun ferner geprüft, wie sich das Chromchlorid in Lösungen von Aethylalkohol, Aceton bezw. Methylalkohol verhält. Als eine äthylalkoholische Lösung von Chromchlorid mit einer solchen von Silbernitrat versetzt wurde, konnte alles Chlor gefällt werden; die Flüssigkeit blieb grün. In alkoholischer Lösung hat Verfasser auch das Molekulargewicht des Chromchlorids ermittelt und dafür $CrCl_3 . 6 H_2O$ gefunden. Auch in Acetonlösung konnte das Molekulargewicht nach der ebullioskopischen Methode als normal erkannt werden. Aus Acetonlösung fiel alles Chlor quantitativ aus, während die Flüssigkeit grün blieb; aus methylalkoholischer Lösung ist die Fällung jedoch eine unvollkommene. *Tr.*

A. Recoura. Ueber molekulare Umlagerungen bei einigen Chromderivaten [2]). — Das normale Chromhydrat fällt als blaugrüner Körper, $Cr_2(OH)_6$ + aq., aus den Lösungen der violetten Chromsalze aus und vermag 3 Mol. Schwefelsäure zu binden,

---

[1]) Gazz. chim. ital. **24**, II, 545—551; L'Orosi **17**, 329. — [2]) Compt. rend. **118**, 1146—1149.

wobei $6 \times 8{,}2 = 49$ cal. frei werden. Salzsäure entwickelt $6 \times 6{,}9 = 41$ cal. Versetzt man das vom Verfasser beschriebene basische grüne Chromsulfat [1]) mit einer äquivalenten Menge Alkali, so zerfällt das ausgeschiedene Hydrat sofort nach der Gleichung $CrO.(OH)_{10} = 2\,Cr_2O.(OH)_4 + H_2O$. Dieses Hydrat vermag nur 2 Mol. Schwefelsäure unter Bildung von $Cr_2O.(SO_4)_2$ zu binden. Dabei werden $4 \times 8{,}75 = 35$ cal. frei. Bei Behandlung mit Salzsäure beträgt die Wärmetönung 28 cal. Die Schwefelsäure des grünen Sulfats ist durch Chlorbaryum in der Kälte nur zum dritten Theile fällbar, die anderen Schwefelsäurereste müssen demnach in der Verbindung maskirt sein. Der grünen Lösung des Sulfats müfste demnach ein Salz der Constitution $[Cr_4O.(SO_4)_4]SO_4 + H_2SO_4$ entsprechen, wohingegen das basische Salz das Salz der Base $[Cr_4O.(SO_4)_4](OH)_2$ wäre. Diese Base läfst sich durch Alkali auch aus dem Sulfat abscheiden, ist löslich und hellgrün. Seine Neutralisationswärme beträgt für Schwefelsäure $2 \times 7{,}1$ cal. $= 14{,}2$ cal. Weiterer Zusatz von Alkali zerstört dieses Hydrat unter Bildung von $Cr_2O(OH)_4$. In dem Sulfat $Cr_2O(SO_4)_2$ ist die Schwefelsäure nicht maskirt, während das grüne Sulfat $Cr_4O.(SO_4)_5$ nicht das Salz des Hydrats $Cr_4O.(OH)_{10}$, sondern des Hydrats $[Cr_4O.(SO_4)_4].(OH)_2$ ist, das Verfasser *Sulfochromylhydrat* nennt. — Verfasser hat ferner die Wärmetönungen gemessen, die bei Zusatz von überschüssigem Natron zu den grünen und violetten Salzen bis zur völligen Wiederauflösung eintreten. Es ergab sich die Differenz $88{,}14 - 126{,}05 = -37{,}9$ cal. Beim Uebergang des violetten Sulfats in das grüne werden demnach 37,9 cal. aufgenommen. Unter Einwirkung der Wärme geht das feste violette Sulfat in ein Isomeres über, das seine gesammte Schwefelsäure maskirt enthält. Dieses Isomere verwandelt sich in Lösung in das violette Salz zurück, was mit einer Wärmetönung von $+ 23{,}15$ cal. pro Mol. verbunden ist. Dem Uebergang des normalen Hydrats in das Hydrat $Cr_2O.(OH)_4 + aq.$ entspricht nur eine Wärmetönung von 0,2 cal., doch dürfte die wahre Umwandlungswärme gröfser sein, und nur durch Aenderung des Gehaltes an Hydratwasser herabgedrückt sein. Hiermit stimmt auch die Beobachtung überein, dafs die Neutralisationswärme unmittelbar nach der Fällung gröfser ist und dann mit der Zeit abnimmt. Die Wasserabspaltung kann sogar so weit gehen, dafs das Hydroxyd nicht mehr in verdünnten Säuren löslich ist. *Mr.*

---

[1]) Compt. rend. **112**, 1439.

G. Lunge. Zur Fabrikation von Alkalichromaten[1]. — Als Material zur Darstellung von Alkalichromaten dient fast ausschliefslich türkischer Chromeisenstein. Die Zerkleinerung geschieht entweder mit Pulvermühlen oder die Steine werden auf pneumatischem Wege zerrieben. Man löscht dann Kalk aus Austernschalen zu Staub und mengt diesen mit Soda und dem Erzpulver und bringt darauf in Flammenöfen, die nahezu auf Weifsgluth erhitzt werden. Nach acht Stunden wird die Masse aus dem Ofen gebracht und nun systematisch ausgelaugt. In das heifse Wasser gehen Natriumsalze der Chromsäure, Kohlensäure, Kieselsäure, der Thonerde und etwas Natronhydrat. Man säuert nach dem Eindampfen so weit an, dafs das ursprüngliche Chromat, Na_2CrO_4, in $Na_2Cr_2O_7$ bis auf 2 Proc. des vorhandenen Na_2CrO_4 übergeht. Dann wird die Lauge eingedampft und das zunächst ausgeschiedene Natriumsulfat dem Leblanc-Procefs zugeführt. Die Pyrochromatlösung wird dann entweder eingedampft zu festem Salz oder durch Zusatz von Chlorkalium in Kaliumbichromat verwandelt. *Mr.*

Charles Lepierre. Eisenchromate[2]. — Fügt man zu einer gekühlten und gesättigten Lösung von Ferrosulfat eine ebenso bereitete Lösung von reiner Chromsäure, so beobachtet man nur eine tief braun gefärbte Flüssigkeit, die sich beim Stehen trübt unter Abscheidung von basischen Ferrisulfaten. Aehnlich verhalten sich Ferrosulfat und Kaliumdichromat. Bringt man jedoch zu einer gekühlten und gesättigten Lösung von Ferrosulfat eine solche von neutralem Kaliumchromat, indem man dafür sorgt, dafs das Eisensalz im Ueberschufs vorhanden ist, so entsteht ein brauner Niederschlag, der mit der Zeit wieder verschwindet. Sammelt man diesen rasch, so erweist sich derselbe als eine Verbindung von der Zusammensetzung $2\,CrO_3$, $6\,Fe_2O_3$, $3\,K_2O$, die in lufttrockenem Zustande noch 26 bis 27 Proc. Wasser enthält. Feucht ist dieses Chromat braun, getrocknet glänzend schwarz; von Wasser wird es zersetzt. Wie oben bemerkt, verschwindet dieses Chromat beim Stehen der Flüssigkeit, in der es suspendirt ist, indem basische Ferrisulfate sich bilden. Wird Ferrisulfat mit überschüssigem neutralem Kaliumchromat zusammengebracht, so entsteht eine gelbbraune, mikrokrystallinische Fällung von der Formel $3\,Fe_2O_3 \,.\, 4\,K_2CrO_4$. Das lufttrockene Salz enthält 22,7 Proc. Wasser und wird besonders von heifsem Wasser leicht angegriffen.

---

[1] Zeitschr. angew. Chem. 1894, S. 100—102. — [2] Bull. soc. chim. [3] **11**, 1115—1128; Compt. rend. **119**, 1215—1218.

Läfst man auf überschüssiges Eisenammonsulfat das neutrale chromsaure Salz einwirken, so entsteht ein basisches Chromat; wird das chromsaure Salz im Ueberschufs angewandt, so bildet sich die Verbindung $10\,CrO_3 \,.\, 6\,Fe_2O_3 \,.\, 7\,K_2O$. Auch dieser Körper wird von Wasser leicht angegriffen. Ueberschüssiges Natriumchromat liefert mit Ferrosulfat das Chromat $5\,CrO_3$, $7\,Fe_2O_3$, $4\,Na_2O$, in analoger Weise entsteht bei Anwendung von überschüssigem Ammoniumchromat die Verbindung $5\,Fe_2O_3 \,.\, 6\,(NH_4)_2CrO_4$. Eisenchlorid und Chromsäure reagiren in der Kälte nicht. Ueberschüssiges Eisenchlorid und neutrales Kaliumchromat geben nach längerem Stehen rothe Krystalle von der Formel $11\,CrO_3 \,.\, 3\,Fe_2O_3 \,.\, 4\,K_2O \,.\, 9\,H_2O$. Bei Anwendung von Kaliumchromat im Ueberschufs entsteht eine orangegelbe, mikrokrystallinische Fällung von der Zusammensetzung $9\,CrO_3 \,.\, 2\,Fe_2O_3 \,.\, 6\,K_2O \,.\, 10\,H_2O$. Ist Eisenchlorid gegenüber dem Chromat nur in geringem Ueberschufs vorhanden, so bildet sich das Chromat $10\,CrO_3 \,.\, 2\,Fe_2O_3 \,.\, 6\,K_2O \,.\, 5\,H_2O$. Mischt man gleiche Volumina zweier gesättigten Lösungen von Eisenchlorid und Kaliumdichromat in der Kälte, so scheiden sich nach mehrtägigem Stehen rubinrothe hexagonale Krystalle von der Formel $7\,CrO_3 \,.\, 2\,Fe_2O_3 \,.\, 2\,K_2O \,.\, 7\,H_2O$ ab. Bei einem grofsen Ueberschufs von Dichromat entstehen nach mehreren Tagen rothe Krystalle von der Zusammensetzung $4\,CrO_3 \,.\, Fe_2O_3 \,.\, K_2O \,.\, 4\,H_2O$. Ist hingegen Eisenchlorid in grofsem Ueberschufs vorhanden, so entsteht $CrO_3 \,.\, KCl$, ein orangegelber, krystallinischer Niederschlag. Als Verfasser in ein mit einem verticalen Rifs versehenes Glas eine Kaliumdichromatlösung brachte und dieses Glas in ein anderes Glas eintauchte, das Eisenchlorid enthielt, hatten sich nach Ablauf mehrerer Wochen rothe prismatische Krystalle gebildet von der Formel $6\,CrO_3 \,.\, 2\,Fe_2O_3 \,.\, 3\,K_2O$. Läfst man Eisenchlorid mit überschüssigem Kaliumdichromat mehrere Stunden kochen, so erhält man ein gelbrothes Chromat, dessen Entstehung bereits bekannt und für das Verfasser die Formel $16\,CrO_3 \,.\, 4\,Fe_2O_3 \,.\, 5\,K_2O \,.\, 8\,H_2O$ feststellte. Eisenchlorid und Ammoniumdichromat lieferten in der Kälte die Verbindung $4\,CrO_3 \,.\, Fe_2O_3(NH_4)_2O \,.\, 4\,H_2O$. *Tr.*

G. Herfeldt. Zur Kenntnifs des chlorchromsauren Kalis [1]). — Chlorchromsaures Kalium gewinnt man am besten durch Lösen von 3 Thln. Kaliumbichromat in 4 Thln. concentrirter Salzsäure unter gelindem Erwärmen. Das Salz wird im Exsiccator getrocknet. Von Heinze ist behauptet worden, dafs dasselbe Chlor bei

---

[1]) J. pr. Chem. 50, 93.

100° abgeben werde, diesbezügliche Versuche lehrten jedoch, dafs die Chlorabgabe erst bei 250° erfolgt. Es vermag daher auch nicht chlorirend zu wirken, sondern nur oxydirend. Ueberhaupt verläuft der Procefs der Chlorabgabe sehr complicirt. Die Chlorabgabe hört nach Erhitzen auf 500 bis 600° auf, wobei etwa 12 Proc. des Chlors abgegeben werden. Das übrige Chlor befindet sich im wässerigen Auszuge des Rückstandes. Auf organische Körper wirkt Kaliumchlorochromat zum Theil sehr heftig ein. In Benzoylchlorid löst sich das Salz rothgelb, beim Kochen wird die Lösung grün. Der grüne Körper löst sich in Benzol und wird aus dieser Lösung durch Ligroin gefällt. Beim Erhitzen mit starker Salzsäure wird Benzoësäure gebildet. Es gelang jedoch nicht, die Zusammensetzung der grünen Substanz festzustellen. Aehnlich waren die Resultate bei den krystallisirten Verbindungen mit Pyridin und Chinolin. Concentrirte Schwefelsäure liefert mit Kaliumchlorochromat Chromoxychlorid. Versuche, das Anhydrid der Chlorchromsäure darzustellen nach der Gleichung: $CrO_3 + CrO_2Cl_2 = Cr_2O_5Cl_2$, führten zu einem rothgelben Körper, der sich mit organischen Substanzen explosionsartig umsetzte. *Mr.*

S. Löwenthal. Zur Kenntnifs der chlor- und amidochromsauren Salze[1]). — Durch Einwirkung von Chromacichlorid auf Salmiak erhielt Verfasser eine leuchtend rothe Verbindung, die gut krystallisirt und sich in Wasser mit eigenthümlichem Knistern löst. Sie ist identisch mit dem chlorchromsauren Ammonium von Peligot. Chromacichlorid wirkt auf Lithiumchromat in wässeriger Lösung unter Bildung von *chlorchromsaurem Lithium* ein. Die Krystallisation geschieht in essigsaurer Lösung unter Eiskühlung. Das gelbrothe blätterige Salz krystallisirt monosymmetrisch ($a:b:c = 1{,}1589:1:?$, $\beta = 64^\circ 50'$). Chlorchromsaures Magnesium wurde erhalten, als eine concentrirte Magnesiumchloridlösung mit dem Acichlorid in einer Kältemischung zusammengebracht wurde. Man erhält es auch, wenn gesättigte Magnesiumchloridlösung mit fester Chromsäure und etwas Eisessig in der Kälte versetzt wurde. Das rothe bis rothbraune Salz enthält 5 Mol. H_2O und krystallisirt nicht besonders. Das Zinkchlorochromat ist gelbroth, mikrokrystallin, sehr hygroskopisch und zersetzt sich sehr leicht. Die Chlorochromate des Strontiums und Baryums konnten nicht erhalten werden. Aus diesen Chlorochromaten glaubt Verfasser durch Behandlung mit Ammoniak die entsprechenden Amidochromate erhalten zu haben und beschreibt

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 6, 355—368.

ein Kalium-, Lithium- und Magnesiumamidochromat. Bezüglich dieser letztgenannten Verbindungen muſs jedoch auf die folgende Kritik von Wyrouboff hingewiesen werden. *Mr.*

G. Wyrouboff. Einige Bemerkungen über Amidochromate [1]. — Heintze [2]) hat ein Amidochromat, $CrO_3(NH_2)K$, beschrieben, das er aus Kaliumchlorochromat durch Einwirkung von Ammoniak erhalten haben wollte, daneben entstand in geringer Menge ein unlöslicher Körper, den Heintze als $Cr_2O_3NH_2$ ansah. Verfasser weist nach, daſs das Amidochromat fast reines Kaliumbichromat ist und daſs das Nitrobichromat von Darmstädter nichts weiter als das Tetrachromat des Kaliums ist. Ebenso beruhen die Angaben von Löwenthal [3]), der Ammoniumamidochromat und Lithiumamidochromat erhalten haben wollte, auf schweren Irrthümern. Die Analysen und die Krystallform des Ammoniumamidochromats stimmen genau mit den Zahlen für das Ammoniumbichromat überein. Das angebliche Lithiumsalz der Amidochromsäure ist nichts anderes als $K_2Cr_2O_7$. Die Entstehung des Kaliumsalzes schreibt Verfasser dem Kaliumgehalt der Handelslithiumpräparate zu. Jener unlösliche Körper erwies sich als $3CrO_3 4Cr_2O_3 + aq$. Er löst sich nicht in Wasser, wohl aber in Bichromatlösung auf und ertheilt dieser eine eigenthümliche granatrothe Färbung, die Heintze veranlaſste, eine neue Verbindung anzunehmen. *Mr.*

Maurice Blondel. Ueber einige Phosphochromate [4]). — Die Phosphorsäure bildet mit der Chromsäure verschiedene complexe Säuren, von denen Verfasser die Kaliumsalze $P_2O_5 . 8CrO_3 . 3K_2O$ und $P_2O_5 4CrO_3 . 2K_2O . H_2O$ dargestellt hat. Das erste dieser Salze krystallisirt in Prismen, das zweite in Nadeln. Behandelt man die kurzen Prismen mit Wasser oder gesättigter Kaliumbichromatlösung, so verwandeln sie sich vor ihrer vollkommenen Lösung zunächst in Nadeln. Aus ein und derselben Lösung krystallisirt zunächst das chromsäurereichere, dann, wenn nämlich die Lösung an Chromsäure arm geworden ist, das zweite Salz aus. Nimmt man eine Lösung, welche auf 1 Aeq. Phosphorsäure und 2 Aeq. Chromsäure $^3/_4$ Aeq. Natriumcarbonat enthält, so fällt augenblicklich das zweite Salz aus. Säet man jedoch vor dem Zusatz des Alkalis Krystalle des Salzes $P_2O_5 8CrO_3 3H_2O$ ein, so erhält man dieses Salz, das jedoch dann bald in das chromsäureärmere Salz übergeht. Aehnliche complexe Säuren bilden auch die Schwefelsäure und die Molybdänsäure. *Mr.*

---

[1]) Bull. soc. chim. 11, 845—853. — [2]) J. pr. Chem. [2] 4, 58 und 211. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. 6, 355, 1894. — [4]) Compt. rend. 118, 195.

von 1 Proc. Mo macht es rothbrüchig. Eine
Theilen Eisen und Molybdän schmilzt
. Zur Darstellung seiner Legirungen
mit dem Genossen in einem Fletcher-
n, bis die Schmelze vollkommen
Regulus die freien Metalle und
tzogen, wobei auf 1 Mol. Mo
lzsäure löst aus den gegen
trächtliche Menge Eisen
gelang jedoch nicht.
än in der ganzen
Es geht aus den
h die Menge
Gegenwart von
den gebundenen
immt. Der Phosphor-
Die Wolframlegirungen
verhältnifs in dem stabilen
n angewandten Atomverhältnifs
n läfst sich die Trennungsmethode
nden, so dafs über das Atomverhält-
isen im stabilen Rückstande nichts be-
r fafst die Legirungen auf als Lösungen.
ines Ueberschusses des einen Metalles wirkt
ungsmittel für die durch die Valenz und Affinität
rbindungen der Metalle. Die Homogenität dieser
aber auf beim Uebergang in den festen Zustand.
n der Fall eintreten, dafs eine der Kryohydratbildung
heidung von complexen Molekülen erfolgt, oder dafs
Lösung bestimmte Verbindungen analog den Salzen,
isolirt werden können, ausscheiden. Vielleicht ent-
unstabilen Verbindungen den Kryohydraten. Für
von bestimmten Verbindungen spricht auch die be-
ntraction bei den Legirungen. *Mr.*

mith und G. W. Sargent. Ueber die Einwirkungen
orpentachlorid auf Molybdänsäure[1]). — Schiff hat
ng von Phosphorpentachlorid auf Wolframsäure unter-
erhielt Oxychloride. Teclu konnte auf ähnlichem
das Hexachlorid des Wolframs darstellen. Versuche
ebenso Molybdänhexachlorid darzustellen, waren er-

---

hr. anorg. Chem. 6, 384—385; Amer. Chem. Soc. J. 16, 425—427.

Wolfram, Molybdän, Uran.

Henri Moissan. Darstellung von schwer schmelzbaren Metallen: Wolfram, Molybdän und Vanadin im elektrischen Ofen [1]. — Verfasser benutzt den elektrischen Ofen, um aus einem Gemisch von Wolframsäure und Kohle unter Wirkung eines Stromes von 350 Amp. und 70 Volt Wolframmetall zu erhalten. Wofern man mit einem grofsen Ueberschufs des Oxyds arbeitet, erhält man sofort reines Metall, aber es ist trotzdem vorzuziehen, zunächst carbidhaltiges Material darzustellen, da dieses leichter schmilzt und leicht durch Umschmelzen in Gegenwart von Oxyd gereinigt werden kann. Das sehr harte, glänzende Metall hat die Dichte 18,7. Die carbidhaltigen Proben enthalten 0,64 bis 6,33 Proc. C, zeigen glänzenden Bruch und sind an der Luft beständig. Arbeitet man bei Gegenwart von überschüssiger Kohle und einem Strome von 1000 Amp. und 70 Volt, so löst das Metall weit mehr Kohlenstoff, bis 18 Proc., auf. — Wird aus Ammoniummolybdat bereitetes Molybdänoxyd mit Zuckerkohle im Ofen einem Strome von 350 Amp. und 70 Volt ausgesetzt, so erhält man ein sehr hartes Molybdäncarbid von glänzendem Bruch, das Glas und Stahl ritzt und luftbeständig ist. Die Dichte beträgt 8,6. Es enthält etwa 10 Proc. C. — Vanadiumoxyd, aus Ammoniummetavanadat dargestellt, wird, mit Zuckerkohle gemengt, im elektrischen Lichtbogen unter gleichen Stromverhältnissen schwieriger als die vorigen reducirt. Dagegen wird die vollkommene Reduction mit einem Strome von 1200 Amp. und 80 bis 90 Volt erreicht. Das entstandene Carbid enthält 17 bis 25 Proc. C und besitzt die Dichte 5,3. Bemerkenswerth ist, dafs bei Temperatursteigerung auch der Kohlenstoffgehalt der Carbide wächst. *Mr.*

J. S. de Benneville. Molybdän-, Wolfram- und Chromeisenlegirungen als Lösungen [2]. — Verfasser untersuchte die Legirungen besonders in Rücksicht auf die Einwirkung von Solventien. Die freien Metalle — mit Ausnahme von Chrom — lösen sich sämmtlich in Silbernitratlösung unter Abscheidung von metallischem Silber. Ebenso werden durch dieses Mittel die unstabilen Legirungen entfernt, so dafs der Rückstand der beständigen Legirungen dann weiter verarbeitet werden kann. — Mit Molybdän sind bereits eine Reihe von Legirungen bekannt, die sämmtlich einen niedrigeren Schmelzpunkt besitzen als das Metall selbst. Schon ein Zusatz von 2 Proc. Molybdän macht das Eisen hart und

---

[1]) Bull. soc. chim. **11**, 857—859. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. **16**, 735—757.

brüchig. Ein Zusatz von 1 Proc. Mo macht es rothbrüchig. Eine Mischung von gleichen Theilen Eisen und Molybdän schmilzt schon vor dem Löthrohr. Zur Darstellung seiner Legirungen schmilzt Verfasser Gufseisen mit dem Genossen in einem Fletcher-Ofen bei Weifsgluth zusammen, bis die Schmelze vollkommen flüssig ist. Darauf werden dem Regulus die freien Metalle und die lose verbundenen Legirungen entzogen, wobei auf 1 Mol. Mo 6 Mol. Ag ausgeschieden werden. Salzsäure löst aus den gegen Silbernitrat beständigen Legirungen eine beträchtliche Menge Eisen heraus, eine Fractionirung des Rückstandes gelang jedoch nicht. Das Atomverhältnifs von Eisen und Molybdän in der ganzen Legirung schwankte zwischen 3,5:1 bis 14:1. Es geht aus den Daten hervor, dafs mit steigendem Eisengehalte auch die Menge des Eisens im unlöslichen Rückstande steigt. Die Gegenwart von Molybdän vermindert den Siliciumgehalt und den gebundenen Kohlenstoff, während der graphitische zunimmt. Der Phosphorgehalt wird dagegen nicht verändert. Die Wolframlegirungen sind viel heterogener und das Atomverhältnifs in dem stabilen Rückstand ist unabhängig von dem angewandten Atomverhältnifs der Componenten. Beim Chrom läfst sich die Trennungsmethode mit Silbernitrat nicht anwenden, so dafs über das Atomverhältnifs von Chrom und Eisen im stabilen Rückstande nichts bekannt ist. Verfasser fafst die Legirungen auf als Lösungen. Bei Gegenwart eines Ueberschusses des einen Metalles wirkt dieses als Lösungsmittel für die durch die Valenz und Affinität möglichen Verbindungen der Metalle. Die Homogenität dieser Lösung hört aber auf beim Uebergang in den festen Zustand. Es kann dann der Fall eintreten, dafs eine der Kryohydratbildung analoge Ausscheidung von complexen Molekülen erfolgt, oder dafs sich aus der Lösung bestimmte Verbindungen analog den Salzen, wie sie auch isolirt werden können, ausscheiden. Vielleicht entsprechen die unstabilen Verbindungen den Kryohydraten. Für die Bildung von bestimmten Verbindungen spricht auch die beobachtete Contraction bei den Legirungen. *Mr.*

E. F. Smith und G. W. Sargent. Ueber die Einwirkungen von Phosphorpentachlorid auf Molybdänsäure [1]). — Schiff hat die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Wolframsäure untersucht und erhielt Oxychloride. Teclu konnte auf ähnlichem Wege dann das Hexachlorid des Wolframs darstellen. Versuche von Piutti, ebenso Molybdänhexachlorid darzustellen, waren er-

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 6, 384—385; Amer. Chem. Soc. J. 16, 425—427.

gebnifslos, indem Piutti nur grünliche Krystalle der Formel $MoCl_5POCl_3$ erhielt. Verfasser haben ebenfalls Molybdänsäure mit überschüssigem Phosphorpentachlorid im Rohr auf 175° erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde durch die Röhre ein Chlorstrom [1]) geleitet und erwärmt. Zunächst geht Phosphoroxychlorid über, dann grünlich schwarze Krystalle. Diese sind leicht zersetzlich und entsprechen der Formel $MoCl_5 . P_2Cl_5$. *Mr.*

Hugo Schiff. Phosphorpentachlorid und Wolframtrioxyd [2]). — Verfasser bemerkt zu der vorstehenden Abhandlung, dafs die abweichenden Resultate von Teclu lediglich auf einer veränderten Versuchsanordnung beruhen. Schiff arbeitete in offenen Gefäfsen bei gelinder Wärme, Teclu erhitzte dagegen in geschlossenen Röhren. *Mr.*

E. F. Smith und H. C. Burr. Ein Versuch zur Darstellung von Molybdänhexachlorid [3]). — Wie aus den vorhergehenden Referaten ersichtlich ist, erhält man bei Behandlung von Molybdäntrioxyd mit Phosphorpentachlorid entweder das Oxychlorid $MoCl_3 - POCl_3$ oder $MoCl_5 PCl_5$. Es schien immerhin möglich, von theilweise bereits halogenisirten Molybdänverbindungen aus zu dem Hexachlorid gelangen zu können. Zu dem Zwecke wurde Molybdänylchlorid, MoO_2Cl_2, mit Phosphorpentachlorid in einer Chloratmosphäre im geschlossenen Rohre auf 170° erhitzt. Nach dem Abkühlen enthielt die Röhre grünschwarze Krystalle, die von anhaftendem Phosphoroxychlorid durch Destillation im Chlorstrom befreit wurden und mehr auf das Pentachlorid als auf das Hexachlorid stimmende Analysenwerthe gaben. Mit Siliciumtetrachlorid wurde ebenfalls eine krystalline Masse erhalten, die sich im Kohlensäurestrom unter Zurücklassung weifser Kieselsäure destilliren liefs, die vorhergehenden braunen Dämpfe destillirten sich leicht und gaben Werthe, die zwischen den für das Tetra- und Pentachlorid berechneten lagen. Beim Erhitzen von mit Zuckerkohle gemischtem, fein vertheiltem Molybdän mit Chlor wurde das Pentachlorid erhalten. Dagegen reducirt Molybdän Ferrichloridlösung und mufs in dieser Lösung, sei es für sich oder als Doppelverbindung, sechswerthig auftreten, was aus der Menge des reducirten Eisens hervorgeht. *Mr.*

Edgar Smith und O. L. Shinn. Ueber die Einwirkung von Molybdändioxyd auf Silbersalze [4]). — Während schon bekannt

---

[1]) Piutti arbeitete im Kohlensäurestrome. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. **7**, 90. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. **16**, 577—578. — [4]) Zeitschr. anorg. Chem. **7**, 47—49; Amer. Chem. Soc. J. **16**, 569.

war, dafs metallisches Molybdän Silber aus seinen Lösungen niederzuschlagen vermag, war dies beim Molybdändioxyd noch nicht beobachtet worden. Es scheint, als ob 1 Mol. Molybdändioxyd 2 At. Silber in Freiheit setzen kann. Aehnlich wie Molybdänoxyd verhalten sich Wolframdioxyd, das aufserdem Kupfer- und Quecksilberdioxydsalze zu reduciren vermag, und Urandioxyd. Aehnlich zerfällt auch das schwefligsaure Silber in gelinder Wärme unter Abscheidung von metallischem Silber. *Mr.*

Matteo Spica. Analyse eines Molybdänminerals und über die Existenz eines Ferrotetramolybdats[1]). — Verfasser hat ein in den reichen Erzlagerstätten von Stilo in Calabrien vorkommendes Mineral einer genauen chemischen Untersuchung unterworfen. Der weifs gefärbte Theil der Gangart, sowie eine rothe Partie bestanden fast ganz aus Kieselsäure. Die rothe Färbung wurde durch wenig Eisen veranlafst. Eingesprengt in diese Massen konnten eine braune, metallische Masse als Molybdänbisulfid, MoS_2, sowie ferner krystallisirter Pyrit nachgewiesen werden. Neben dem Pyrit kommt etwas Chalkopyrit vor. Ein grünliches Mineral der Stufe erwies sich als Biotit. In Form einer gelblichen, amorphen, ziemlich weichen Kruste, die in verdünnter Salzsäure wenig löslich war, dagegen leicht löslich in Salpetersäure, kam ein uranhaltiges Mineral vor, das nach der Analyse ein Trimolybdat des Urans darstellte. Aufserdem wurde noch ein fluorhaltiges, hauptsächlich Aluminium und Kalium enthaltendes Silicat aufgefunden. Eine röthliche Substanz, die als Anflug auf der Gangart safs, enthielt hauptsächlich einen weifsen, körnigen Körper, der der Formel $FeO.4MO_3.8H_2O$ entsprechend zusammengesetzt war. *Mr.*

A. Rosenheim. Ueber schwefligmolybdänsaure Salze[2]). — Verfasser ist in Wiederholung der Versuche von Péchard[3]) zu ganz abweichenden Resultaten gelangt. Zur Darstellung von *schwefligmolybdänsaurem Ammon* leitet man in eine concentrirte Lösung von molybdänsaurem Ammon schweflige Säure ein. Zunächst tritt Gelbfärbung ein, die dann allmählich in Blau übergeht. Wird keine SO_2 mehr absorbirt, so scheiden sich weifse, octaëdrische Krystalle bezw. bei weiterem Concentriren feste Krystallkrusten aus, die in kaltem Wasser wenig, in warmem leicht löslich sind. Bei der Lösung in der Wärme wird ein Theil der schwefligen Säure abgespalten, daher mufs man bei der Um-

---

[1]) Gazz. chim. ital. 24, I, 97—111. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. 7, 176—184. — [3]) Compt. rend. 116, 1441—1444; Ann. chim. phys. [6] 30, 395.

krystallisation schweflige Säure zusetzen. Während aber Péchard seinem Ammonsalze die Formel $4(NH_4)_2O.3SO_2.10MoO_3+6H_2O$ zuschreibt, konnte Verfasser nur ein Salz der Formel $3(NH_4)_2O.2SO_2.8MoO_3+5H_2O$ erhalten. Auch bei Variation der Bildungsbedingungen wurden Abweichungen von dieser Formel nicht beobachtet. In Anlehnung an die Anschauungen Friedheim's über die complexen Säuren drückt Verfasser die Bildung der Schwefligmolybdänsäure in folgender Reactionsgleichung aus: $2[5(NH_4)_2O.12MoO_3]+8SO_2=6[(NH_4)_2O.4MoO_3]+4[(NH_4)_2O.2SO_2]6[(NH_4)_2O.4MoO_3]+4[(NH_4)_2.O.2SO_2]=3.[3(NH_4)_2O.8MoO_3.2SO_2]+(NH_4)_2O.2SO_2$. Zur Darstellung des Kaliumsalzes wurde das Salz $5K_2O.12MoO_3+7H_2O$ benutzt. Man erhält dieses Kaliumsalz, wenn die Schmelze von 1 Mol. MoO_3 und 1 Mol. K_2CO_3 in concentrirter Lösung mit Salpetersäure neutralisirt und die prismatischen Krystalle sofort, um Zersetzung mit Kaliumtrimolybdat zu verhüten, abgesaugt werden. Beim Einleiten von SO_2 in eine Suspension des Salzes in Wasser schieden sich gelbliche, prismatische, nicht umkrystallisirbare Krystalle aus, die der Formel $4K_2O.4SO_4 9MoO_3+5H_2O$ entprachen, während Péchard für sein Salz die Zusammensetzung $4K_2O.3SO_2.10MoO_3+10H_2O$ angiebt. Als Ausgangsmaterial zur Darstellung des Natriumsalzes diente das sehr beständige Salz $5Na_2O 12MoO_3+38H_2O$, das, dem Kaliumsalz analog dargestellt, in glänzenden, zolllangen Krystallen erhalten wurde. Beim Einleiten von SO_2 schied sich ein Salz der Formel $9Na_2O.8SO_2 20MoO_3+37H_2O$ aus (Péchard $2Na_2O.3SO_2 10MoO_3+16H_2O$). — Bei der Bildung dieser *condensirten* Säuren wird dem Molybdat in erster Phase die Basis entzogen, es bildet sich Bisulfit, das sich mit dem sauren Molybdat in wechselnden Mengen vereinigt. Von dieser Anschauung aus formuliren sich die Salze wie folgt:

Ammoniumsalz . $(NH_4)_2O.2SO_2.2[(NH_4)_2O.4MoO_3]+5H_2O$.
Natriumsalz . . . $4(Na_2O.2SO_2).5(Na_2O 4MoO_3)+37H_2O$.

Für das Kaliumsalz wird zunächst Bildung von Kaliumtrimolybdat und Condensirung mit einem hypothetischen Tetrasulfit angenommen: $(K_2O.4.SO_2)3(K_2O.3MoO_3)+5H_2O$. Im Uebrigen scheinen auch die Wolframate und sogar gewisse Vanadate sich mit SO_2 zu complexen Säuren von allerdings geringer Beständigkeit zu condensiren. *Mr.*

Ugo Alvisi. Ueber unorganische complexe Säuren. Vorläufige Mittheilung[1]). — Läfst man auf Phosphormolybdänsäure

[1]) Accad. dei Lincei Rend. 3, 494—498; Gazz. chim. ital. **24**, I, 523.

($P_2O_5\,24.MoO_3.61\,H_2O$) oder sein Ammoniumsalz Fluorwasserstoff einwirken, so erhält man einen krystallinischen Niederschlag. Die kleinen quadratischen Krystalle sind farblos und entsprechen der Zusammensetzung $MoO_2Fl_2.NH_4Fl$. Wirkt auf die octaëdrische Phosphormolybdänsäure, die leicht durch Behandeln des gelben, phosphormolybdänsauren Ammoniums erhalten wird, wenn dieses Salz mit Königswasser behandelt und dann aus Wasser umkrystallisirt wird, Kaliumfluorid ein, so erhält man ebenfalls einen weifsen, krystallinischen Niederschlag, der in seinem Aussehen den Borsäurekrystallen ähnlich ist und der Formel $MoO_2Fl_2.2\,KFl.H_2O$ entspricht. Es ist demnach die Reaction verlaufen: $P_2O_5\,24\,MoO_3\,61\,H_2O + 48\,KHFl_2 = 24\,MoO_2Fl_2.2\,KFl.H_2O + 2\,H_3PO_4 + 58$ aq. Mit Ammoniumfluorid entsteht ein weifses, wasserunlösliches Pulver, das der Formel $MoO_3\,2.NH_4Fl$ entspricht. In der Mutterlauge dagegen befindet sich das Salz $MoO_2Fl_2\,2\,NH_4Fl$. *Mr.*

C. Friedheim. Beiträge zur Kenntnifs complexer Säuren. IX. Mittheilung. Ueber Ammoniumverbindungen der sogenannten Phosphor- und Arsenmolybdänsäuren [1]. — Läfst man 1 Mol. MoO_3 auf 1 Mol. Monokalium- oder Natriumarsenat einwirken, so entstehen schön krystallisirte Verbindungen vom Typus

$$O{=}As\begin{cases}OMO_2.O.R\\OH\\OH\end{cases}$$

Auch mit 1 Mol. Monoammoniumarsenat geht 1 Mol. MoO_3 glatt in Lösung; der beim Concentriren erhaltene weifse Körper hat die Zusammensetzung $(NH_4)_2O.As_2O_5\,2\,MoO_3 + 6\,H_2O$, entspricht also vollkommen dem obigen Typus. Entsprechenden Verlauf nimmt die Reaction, wenn man Arsensäure auf Ammoniummolybdat einwirken läfst. Daneben werden, wie auch bei der ersten Reaction, weifse Nebenproducte erhalten, deren Entstehung im Sinne folgender Gleichungen gedeutet wird:

$$OAs\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases} + \begin{matrix}HOMoO_2ONH_4\\HOMoO_2ONH_4\end{matrix} = OAs\begin{cases}(OMoO_2ONH_4)_2\\OH\end{cases} + 2\,H_2O$$

Bei Einwirkung von 2 Mol. MoO_3 auf 1 Mol. $(NH_4)_2HAsO_4$ wurden Producte wechselnder Zusammensetzung erhalten. Dagegen entstand glatt aus 3 Mol. MoO_3 und 1 Mol. $(NH_4)_3AsO_4$ die Verbindung $O{=}As(OMoO_2ONH_4)_3 + 4$ aq., die als mikrokrystallinisches Pulver erhalten wird. Bringt man Ammoniummolybdat mit Ammoniumarsenat im Verhältnifs 1 : 7 zusammen, so scheidet

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 6, 27—34.

sich ein Niederschlag aus, während im Filtrat das Salz $O{=}As(OMoO_2ONH_4)_3$ vorhanden ist. Wendet man das Verhältnifs $MoO_3 : As_2O_5 = 14:1$ an, so erhält man die Verbindung von Gibb's[1]), der eine der beiden folgenden Formeln zukommt:

$$O{=}As\begin{cases} OMO_2OMO_2ONH_4 \\ OMoO_2ONH_4 \\ OH \end{cases} \quad \text{oder} \quad O{=}As\begin{cases} (OMoO_2ONH_4)_2 \\ OMoO_2OH \end{cases}$$

Die Entstehung der entsprechenden Phosphorsäureverbindung aus je 1 Mol. MoO_3 und Monoammoniumphosphat konnte wohl dargethan werden, aber das Salz konnte nicht ganz rein erhalten werden. Aus 2 Mol. MoO_3 und 1 Mol. Monoammoniumphosphat wurde neben der bekannten Verbindung $5.(NH_4)_2O.2P_2O_5.10MoO_3$ 14 aq. (oder 7 aq.) der Körper

$$O{=}P\begin{cases} (OMoO_2ONH_4)_2 \\ OH \end{cases}$$

erhalten. Bei Einwirkung von Ammoniummolybdat auf Ammoniumphosphat bildet sich nicht immer das Salz $3(NH_4)_2.P_2O_5$ $5MoO_3$ 7 aq., sondern man erhält unter gewissen Bedingungen andere Substanzen, die aber Gemenge sein dürften. *Mr.*

F. Kehrmann und E. Böhm. Zur Kenntnifs der complexen anorganischen Säuren. VI. Mittheilung[2]). — Die normalen, gelb gefärbten Salze der Phosphorluteowolframsäure liefern durch Behandlung mit schwachen Alkalien eine neue farblose Salzreihe, $5RO.P_2O_5 17WO_3$, indem unter Addition von 2 RO ein WO_3 abgespalten wird. Zwischen beiden Salzreihen besteht demnach eine genetische Beziehung, die in folgender Gleichung zum Ausdruck kommt: $3K_2O.P_2O_5 18WO_3 + 3K_2O = 5K_2O.P_2O_5 17WO_3 + K_2WO_4$. Dagegen bedarf die Rückverwandlung der farblosen Salze der 17. Reihe in die Luteosalze durch Säuren noch der Aufklärung, da diese Rückverwandlung durch Zwischenproducte geht, die noch nicht aufgeklärt sind. Zur Darstellung des Ammoniaksalzes der 17. Reihe, $5(NH_4)_2O.P_2O_5.17WO_3 + 16H_2O$, wird die Verbindung $3(NH_4)_2OP_2O_5 18WO_3.14H_2O$ mit Ammoniakbicarbonat behandelt. Es entsteht ein in kaltem Wasser sehr schwer löslicher Niederschlag, der, wie zu erwarten, die gesammte Phosphorsäure des Luteosalzes enthält. Im Filtrat wurde die aus obiger Gleichung berechnete Menge Wolframsäure gefunden. Zur Untersuchung der Säurespaltung des Ammonsalzes der 17. Reihe wurden 20 g des Salzes mit kalter, überschüssiger Salzsäure übergossen. Die farblose, klare Lösung wurde beim Erhitzen gelb,

---

[1]) Amer. Chem. J. 3, 406. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. 6, 384—392.

wobei gleichzeitig ein weifser, pulveriger Niederschlag in geringer Menge ausfiel, der sich als das Ammonsalz der Duodeciphosphorwolframsäure, $3(NH_4)_2O.P_2O_5.24WO_3 + aq.$, erwies. Der Haupttheil des in der gelben Lösung vorhandenen Luteosalzes wurde durch festen Salmiak, der Rest durch salzsaures Chinolin ausgeschieden. Im Filtrat hiervon liefsen sich beträchtliche Mengen freier Phosphorsäure nachweisen. Es waren in einem Falle 4,06 Proc. Duodecisalz, 96,09 Proc. Luteosalz und 0,23 Proc. Phosphorsäure, in einem anderen Falle 3,94 Proc. Duodecisalz, 94,98 Proc. Luteosalz und 0,23 Proc. Phosphorsäure entstanden. *Mr.*

F. Kehrmann. Zur Kenntnifs der complexen anorganischen Säuren. VII. Abhandlung: Ueber Phosphorduodecimolybdänsäure und Phosphorluteomolybdänsäure, nach Versuchen von E. Böhm [1]). — Die nunmehr hinreichend durchforschten Salzreihen der Phosphor- und Arsenmolybdän- und Wolframsäuren lassen sich nach Bildungsweise, Zusammensetzung und Verhalten gegenüber der spaltenden Wirkung von Säuren und Alkalien folgendermafsen gruppiren: Gruppe I. Gegen Mineralsäuren beständig, durch Alkalien leicht spaltbar. Die Molybdänverbindungen werden durch stark concentrirte überschüssige Mineralsäure zersetzt. Die freien Säuren sind grofsentheils existenzfähig und mehr oder weniger beständig. Die bisher bekannten sind sämmtlich dreibasisch:

24. Reihe .	$3H_2O.P_2O_5.24MoO_3$	18. Reihe .	$3H_2O.P_2O_5.18MoO_3$
24. „ .	$3R_2O.As_2O_5.24MoO_3$	18. „ .	$3H_2O.As_2O_5.18MoO_3$
24. „ .	$3H_2O\ P_2O_5.24WO_3$	18. „ .	$3H_2O.P_2O_5.18WO_3$
24. „ .	$3R_2O.As_2O_5.24WO_3$	18. „ .	$3H_2O.As_2O_5.18WO_3$
21. „ .	$3H_2O.P_2O_5.21WO_3$	6. „ .	$3H_2O.As_2O_5.6MoO_3$

Gruppe II. Werden durch Mineralsäuren sofort unter Bildung von Reihen der Gruppe I gespalten. Alkalien wirken ebenfalls spaltend, aber nicht so leicht wie auf Gruppe I. Die Verbindungen entsprechen sämmtlich einer mehr als dreibasischen, nicht in freiem Zustande erhältlichen Säure. Hierher gehören:

22. Reihe .	$7R_2O.P_2O_5.22WO_3$	17. Reihe .	$5R_2O.P_2O_5.17WO_3$
17. „ .	$5R_2O.P_2O_5.17MoO_3$	17. „ .	$5R_2O.As_2O_5.17WO_3$

Es sind aufser vorstehenden noch eine grofse Zahl von Verbindungen bekannt, welche noch nicht hinreichend studirt sind, um bestimmt sagen zu können, welche Gruppenmerkmale ihnen zukommen. Verfasser kann den von Friedheim entwickelten Ansichten über die Natur der complexen Säuren zum Theil nicht zustimmen. —

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 7, 406—426.

Phosphorduodecimolybdänsäure wurde aus dem Ammonsalz in näher beschriebener Weise erhalten und bildet prachtvolle centimeterdicke, orangegelbe Octaëder. Das entsprechende *Baryumsalz*, $3\,BaO\,.\,P_2O_5\,.\,24\,MoO_3$, wurde aus einer concentrirten, klaren Lösung der Rohsäure durch Vermischen mit überschüssiger, heifs gesättigter Chlorbaryumlösung erhalten und krystallisirte sofort in citronengelben Octaëdern, die unter Zusatz eines Tropfens Salpetersäure zweimal aus heifsem Wasser umkrystallisirt werden; die Verbindung ist in kaltem Wasser ziemlich, in heifsem sehr leicht löslich; die Krystalle sind wasserhaltig, verlieren aber beim Liegen an der Luft schnell Wasser und werden undurchsichtig. Die Reactionen der Phosphorduodecimolybdänsäure sind in der Abhandlung tabellarisch zusammengestellt; sie stimmen vollkommen mit denen der entsprechenden Wolframverbindungen überein. Die Constitutionsanalogie beider Verbindungen scheint damit sicher bewiesen. — Aus der Mutterlauge von dem Baryumsalz erhält man beim Versetzen mit verdünnter Schwefelsäure, Filtriren von ausgeschiedenem Baryumsulfat und Sättigen mit festem, gepulvertem Salmiak das *Ammoniumsalz der Phosphorluteomolybdänsäure*, $3\,(NH_4)_2O\,.\,P_2O_5\,.\,18\,MoO_3 + 14\,H_2O$, als orangegelben, krystallinischen Niederschlag, welcher nach Auswaschen mit eiskaltem Wasser, Lösen in wenig lauwarmem Wasser und Krystallisation im Vacuum über Schwefelsäure dicke, orangerothe, prismatische Krystalle lieferte. Die wässerige Lösung dieses Salzes trübt sich beim Erwärmen unter Ausscheidung des Sonnenschein'schen Salzes. Beständiger als das Ammoniumsalz ist das Kaliumsalz, $3\,K_2O\,.\,P_2O_5\,.\,18\,MoO_3 + 14\,H_2O$, welches leicht durch Umsetzung des Ammoniumsalzes mit Kaliumchlorid entsteht und nach Umkrystallisiren aus ca. 80^0 heifser Lösung gut ausgebildete, orangerothe, kurz prismatische Krystalle bildet, die in kaltem Wasser schwer, in heifsem sehr leicht löslich sind. Die Krystalle zeigen in auffallender Weise den Habitus der entsprechenden Wolframverbindung. — Es wurde ferner beobachtet, dafs eine etwas freie Phosphorsäure enthaltende Lösung von Duodecisäure beim Stehen allmählich in die Luteosäure umgewandelt wird; eine solche Lösung von 200 g Duodecisäure in ganz wenig Wasser, welche nach Zusatz der annähernd berechneten Menge syrupdicker Phosphorsäure in einigen Wochen sich selbst überlassen war, lieferte durch Aussalzen mit Kaliumchlorid eine nahezu quantitative Ausbeute des neuen Kaliumsalzes. Die *Säure* $3\,H_2O\,.\,P_2O_5\,.\,18\,MoO_3 + aq.$ kann man in der Weise erhalten, dafs man eine warm gesättigte Lösung des Kaliumsalzes in wenig

Wasser mit dem fünffachen Volumen starken Alkohols vermischt, dem man vorher die zur Bindung des Kaliums eben ausreichende Menge Schwefelsäure zugefügt hat; zu der Mischung fügt man das gleiche Volumen Aether, läfst in einer Kältemischung stehen, filtrirt von ausgeschiedenem Kaliumsulfat und läfst zuletzt über Schwefelsäure verdunsten. — Lange, durchsichtige, sehr leicht lösliche, orangerothe Prismen, welche an der Luft Feuchtigkeit anziehen, über Schwefelsäure aber verwittern. Die Säure läfst sich auch aus dem gelben Molybdänsäurehydrat und Phosphorsäure erhalten, indem man das gelbe Hydrat (einige Gramm) mit 1 ccm syrupdicker Phosphorsäure und 50 ccm Wasser zum Sieden erhitzt, wobei zuerst die Duodecisäure auskrystallisirt; diese verflüssigt sich wieder beim Stehen in mehreren Wochen und bildet dann eine Lösung der Luteosäure. — Wendet man statt Phosphorsäure Arsensäure an, so erhält man sogleich Luteosäure (18-Arsenmolybdänsäure), welche von Pufahl früher beschrieben worden ist, indem die wahrscheinlich zuerst gebildete Arsenduodecimolybdänsäure sich unvergleichlich rascher als die Phosphorverbindung in die Luteosäure umwandelt. — Das normale *Ammonium- und Kaliumsalz der Arsenluteomolybdänsäure*, welche $12\,H_2O$ enthalten, wurden dargestellt; sie sind den entsprechenden Phosphorluteowolfram- und Phosphorluteomolybdänverbindungen ganz analog zusammengesetzt, jedoch sehr zersetzlich und nicht leicht in reinem Zustande zu erhalten. Die Reactionen der Pufahlschen Säure sind am Schlufs der Abhandlung tabellarisch zusammengestellt. Das *Kaliumsalz der Phosphorluteomolybdänsäure* scheidet in concentrirter wässeriger Lösung, mit einer verdünnten Lösung von Kaliumbicarbonat versetzt, die sehr unbeständige Verbindung $5\,K_2O\,.\,P_2O_5\,.\,17\,MoO_3$ in hell citronengelben, schuppigen Krystallen aus, auch das Ammoniumsalz wird durch Bicarbonat zersetzt. *Cr.*

Carl Friedheim. Beiträge zur Kenntnifs der complexen Säuren. VIII. Mittheilung. Die Wolframvanadate[1]). — Läfst man normales Natriumvanadat auf Natriumparawolframat einwirken, so wird dem Vanadat Basis entzogen, die sich dem Wolframat anlagert, und zwar im Sinne folgender Gleichung: $5\,Na_2O\,.\,12\,WO_3\,.\,28\,aq. + 7\,Na_2O\,.\,V_2O_5 = 6\,Na_2O\,.\,12\,WO_3 + 2\,(2\,Na_2O\;3\,V_2O_5) = 2\,[3\,(Na_2O\;2\,WO_3) + (2\,Na_2O\,.\,3\,V_2O_5)] + 2\,Na_2O\,V_2O_5$. Bringt man die Verbindungen in obigem Verhältnifs zu einander, so entsteht eine besonders in der Hitze stark rothgelb gefärbte

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 6, 11—26.

Lösung, die bei fractionirter Krystallisation rothgelbe, rhomboëdrische, bis zu 1 cm lange Krystalle des *Natriumdiwolframsesquivanadats* ausscheidet. Der Körper enthält 38 Mol. H_2O und ist identisch mit dem früher aus Metavanadat und Parawolframat erhaltenen Producte. Es enthält bei 120° noch $4 H_2O$ und löst sich bei 13,8° in der 1,25 fachen Menge Wasser. KCl fällt die Lösung nicht, $BaCl_2$ und $AgNO_3$ dagegen sofort, $CuCl_2$ langsam. Bei Zusatz von Alkali verschwindet die gelbe Farbe. Das zweite weifse Product bildet perlmutterglänzende Krystallschuppen und geht schwach gelb gefärbt in Lösung. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $7 . Na_2O\, 12\, WO_3 V_2O_5 + 29\, H_2O$. Bei einmaligem Umkrystallisiren hatten die Krystalle die Zusammensetzung $8\, Na_2O\, 14\, WO_3 V_2O_5 + 66$ oder $60\, H_2O$. Aus der Mutterlauge wurde noch normales Vanadat in Form des schwer löslichen Kaliumvanadats isolirt. Aus der Lösung des Natriumdiwolframsesquivanadats fällt $BaCl_2$ einen gelben Körper, dessen Natur nicht ganz aufgeklärt ist, aber ein Gemenge von $2\, BaOWO_3$ und $3\, BaO . V_2O_5$ zu sein scheint. Die überstehende Lösung giebt beim Concentriren gelbrothe, rhombische Krystalle des parawolframtrivanadinsauren Baryums: $5 (BaO . 12\, WO_3) + (BaO\, 3\, V_2O_5) . 34\, H_2O$. Der mit Silbernitrat sich ausscheidende voluminöse gelbe Niederschlag ist ein Gemenge von normalem Wolframat mit normalem und saurem Vanadat. Aus der Lösung scheiden sich prachtvoll glänzende Krystalle des parawolframtrivanadinsauren Silbers aus. Verfasser denkt sich die dabei vor sich gehende Reaction so, dafs Basisentziehung stattfindet und das Diwolframat in das saurere Parawolframat und das Sesquivanadat in Trivanadat übergeht, die sich dann vereinigen. Das entzogene Alkali fällt einen Theil der Reactionsproducte als normale Wolframate und Vanadate aus. Der mit $CuCl_2$ ausfallende Niederschlag zeigt die Zusammensetzung $2\, CuO . 2\, WO_3 . V_2O_5 . 12\, H_2O$. Das Einwirkungsproduct von KCl scheidet sich beim Einengen als prachtvoll krystallinisches, rothgelbes Salz aus und entspricht der Formel $5 (5\, Na_2O . 6\, WO_3 . 3\, V_2O_5 + 24\, H_2O) + 5\, K_2O . 6\, WO_3\, 3\, V_2O_5 + 24\, H_2O$. Es liegt hier eine isomorphe Mischung des Natrium- und des Kaliumsalzes vor. Aus der Mutterlauge wurden noch hellere Laugen isolirt, die aus 1 Mol. Natronsalz und 4 Mol. Kalisalz bestanden. Reines Kalisalz herzustellen, gelang nicht. Die Reaction von Kaliumparawolframat und Kaliumvanadat ist dadurch erschwert, dafs ersteres Salz sehr schwer löslich ist. Es gelang nicht, bestimmte analysenreine Producte zu isoliren, doch scheint dieselbe Reaction verlaufen zu sein, da durch Natrium-

chlorid die rhomboëdrischen Krystalle der isomorphen Mischung, wie vorhin bei Einwirkung von KCl, erhalten wurden. Wirken die Ammoniaksalze auf einander, so entweicht Ammoniak, und die Reaction verläuft unter Bildung von parawolframtrivanadinsaurem Ammonium. Bei möglichst niederer Temperatur scheidet sich zunächst $^5/_2$ fach saures Vanadat aus. *Mr.*

R. H. Bradbury. Ueber die Reaction zwischen Molybdänsäure und einfach und zweifach chromsaurem Kalium [1]). — Kaliumbichromat kann aufgefafst werden als ein Doppelmolekül von 1 Mol. neutralem Chromat mit 1 Mol. Säureanhydrid, der Formel $K_2CrO_4 . CrO_3$ entsprechend. Bei der Aehnlichkeit von Molybdän und Chrom schien eine Ersetzung des Anhydridrestes durch MoO_3 möglich. Molybdänsäure löst sich in einer Lösung von neutralem, chromsaurem Kali schnell mit tief gelbrother Farbe auf. Beim Eindampfen der Lösung schied sich Molybdänsäure und ihr Kaliumsalz aus. Im Filtrat konnte Kaliumbichromat gefunden werden. Es hatte sich demnach die Reaction vollzogen: $2 K_2CrO_4 + MoO_3 = K_2Cr_2O_7 + K_2MoO_4$. Doch geht die Reaction nur in beschränktem Mafse vor sich. In der Kälte scheint Molybdänsäure auf Kaliumdichromat nicht einzuwirken. Schmilzt man äquivalente Mengen der Componenten zusammen, so erhält man eine schwärzlichbraune Substanz, die Sauerstoff entweichen läfst. Die Schmelze wurde zur Entfernung von unverändertem Kaliumbichromat mit heifsem Wasser gewaschen. Sie löst sich zum gröfsten Theil in Salzsäure mit grüner Farbe. Der Rückstand war durch die gewöhnlichen Mittel nicht aufschliefsbar. Der in Lösung gegangene Körper erwies sich als ein basisches, molybdänsaures Chromoxydkali, $K_2O . Cr_2O_3 . 3 MoO_3$. *Mr.*

Henri Moissan. Darstellung von Uran bei hoher Temperatur [2]). — Um sonst schwer aus ihren Oxyden abzuscheidende Metalle zu erhalten, braucht man sie nur mit Kohle gemischt in den mit Magnesiumoxyd ausgefütterten elektrischen Ofen zu bringen. Sind die Metalle flüchtig, so werden die Metalldämpfe durch einen Wasserstoffstrom mitgenommen und in der Vorlage condensirt: ist das Metall, wie es beim Uran der Fall ist, nicht flüchtig, so sammelt es sich als Klumpen auf der Sohle des Ofens an. Zur Erlangung von Uran wird Uranylnitrat calcinirt und das röthliche Gemisch von Uransesquioxyd und dem grünen Oxyd UrO_4 mit Kohlenstaub gemischt und in einen Graphittiegel ge-

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 7, 43—46; Amer. Chem. Soc. J. 16, 565. — [2]) Bull. soc. chim. 11, 11—13.

preſst. Man arbeitet dann mit einem Strome von 250 Amp. und 60 Volt, so daſs die Reduction in einigen Minuten beendigt ist. Der Metallklumpen ist sehr hart und zeigt glänzenden Bruch. Schüttelt man Bruchstücke des Urans in einer Flasche, so beobachtet man Funkensprühen, das von dem Verbrennen kleiner Theilchen herrührt. Die so erhaltenen Uranproben sind jedoch nicht rein, sondern enthalten Kohle in wechselnden Mengen. Die Urancarbide zersetzen sich langsam mit Wasser und haben einen Schmelzpunkt, der den des Platins übersteigt. *Mr.*

Zink, Cadmium.

W. Stahl. Verarbeitung zinkhaltiger Kiesabbrände durch chlorirende Röstung[1]). — Verfasser beschreibt Versuche, aus denen hervorgeht, daſs es nicht gelingt, Kiesabbrände mit 7 bis 11 Proc. Zink nach Zusatz von Abfallsalz (Kochsalz) und Eisenkies durch einmalige chlorirende Röstung und nachfolgender Extraction der löslichen Verbindungen ohne beträchtlichen Säureaufwand auf zinkarme Rückstände zu verarbeiten. Während des Processes gebildetes Chlorzink umhüllt das noch vorhandene Schwefelzink und schützt es vor weiterer Zersetzung. Beschickt man die getrockneten Extractionsrückstände mit entsprechenden Mengen Abfallsalz und Eisenkies und unterzieht sie einem nochmaligen Chlorirungsprocesse und nachfolgendem Extractionsverfahren, so geht der gröſste Theil des Zinks in lösliche Verbindungen über. Durch den Proceſs werden zersetzbare Verbindungen der Alkalien sulfatisirt, Zink, Silber, Kupfer u. s. w. ihrer gröſseren Menge nach und Mangan zum groſsen Theil chlorirt. Eisen wird bei den obwaltenden Ofentemperaturen nicht chlorirt und gelangt nur insoweit in die Laugen, als dasselbe durch die sauren Extractionslaugen gelöst und extrahirt wird. Eine Bildung von schwer zersetzbarem Zinkoxychlorid findet nur in minimalen Mengen statt, wenn die zum Chlorirungsprocesse erforderlichen Reagentien in entsprechenden Mengen aufgewandt wurden; auch gelangt der gröſste Theil des Zinks vor dem Kupfer in Reaction, wenn neben einer gröſseren Zinkmenge Kupfersulfür in geringer Menge in den Geschicken enthalten ist. In Form von Chlorzink verdampften 2 bis 3,5 Proc. Zink des angewandten Materials. Da nun aber mit den Chlorirungsöfen, behufs Condensation der sauren Röstgase, Condensationsthürme in Verbindung stehen, so ist ein er-

[1]) Berg- u. Hüttenm. Zeitg. 53, 1—4.

heblicher Verlust an Zink ausgeschlossen, indem es mit den Röstgasen von dem sauren Wasser wieder in den Extractionsbetrieb geführt wird. Versetzt man die Extractionslaugen, die neben Zinksalzen beträchtliche Mengen von Alkalisulfat und Alkalichlorid sowie geringe Mengen von Salzen der alkalischen Erden, des Eisens, Mangans und Kupfers enthalten, mit Kalkmilch im Ueberschufs, so enthalten die Niederschläge zufolge der Mitausscheidung von Calciumsulfat nur 31 Proc. Wendet man Abfallsoda als Fällungsmittel an, so beträgt die Ausbeute das Doppelte. Da der Verarbeitung solcher zinkhaltiger Niederschläge durch den Reductionsprocefs viele Schwierigkeiten entgegenstehen, so sind diese Niederschläge nach Ansicht des Verfassers am vortheilhaftesten auf Lithopone zu verarbeiten. *Op.*

P. Cogswell Choate. Bereitung einer Zinklösung aus Zinkerz [1]). — Die Zinkerze werden geröstet und mit verdünnter Schwefelsäure ausgelaugt. Aus der Sulfatlösung werden durch Verdunsten die Salze auskrystallisirt und die gewonnenen Krystalle so stark erhitzt, dafs diejenigen Metalle, welche flüchtiger sind als Zink, ausgetrieben, die weniger flüchtigen aber in solche Verbindungen übergeführt werden, die in Wasser unlöslich sind, worauf das unzersetzt gebliebene Zinksulfat mit Wasser ausgelaugt wird. *Op.*

G. Nahnsen. Vorbereitung zinkischen Rohmaterials zur Elektrolyse [2]). — Das zinkische Rohmaterial, welches neben Zink elektropositivere Bestandtheile, wie Calcium oder Magnesium, enthält, wird nach dem Rösten bei genügendem Sulfatgehalt (Zinksulfat, Magnesium- und Calciumsulfat und -oxyd) allein mit Wasser, sonst aber, mit freier Säure, Zink oder Eisenoxydulsalz versetzt, vor der mit dem Elektrolyten zu bewirkenden Laugung ausgewaschen, wodurch lediglich die positiveren Bestandtheile entfernt werden. *Op.*

H. Ries. Ueber künstliche Krystalle von Zinkoxyd [3]). — Verfasser untersuchte Krystalle von Zinkoxyd, welche Zinköfen von Jersey City, Newark und New Jersey entstammen. Gemessen wurden das Prisma $0P$ und die Pyramiden $^2/_5 P$, $^1/_2 P$ und $^1/_2 P 2$. Hemimorphie konnte nicht nachgewiesen werden. Die Krystalle waren bis 3 mm lang und 1,5 mm dick. *Cr.*

Edmund Jensch. Die Verbindungsform des in abgerösteten Zinkblenden verbliebenen Schwefels [4]). — Ueber die Bindungsart des Schwefels in den Röstrückständen von eisenhaltigen Zinkblenden

[1]) D. R.-P. Nr. 77567. — [2]) D. R.-P. Nr. 77127. — [3]) Sill. Am. J. [3] **48**, 256—257. — [4]) Zeitschr. angew. Chem. 1894, S. 50—52.

gehen die Ansichten weit aus einander, indem der eine die Verbindung mit Zn annimmt und daher ein selbst kostspieliges vollständiges Abrösten empfiehlt, oder der andere noch Schwefelgehalte von 2 bis 3 Proc. hingehen läfst, in dem er die Bindung als FeS oder FeS_2 annimmt. Verfasser hat die Abbrände der Zinkblende systematisch so untersucht, dafs das vorhandene Sulfid von den anderen Bestandtheilen vollkommen getrennt wurde. Zu dem Zwecke wurden die Proben, um Sulfite zu oxydiren, mit wenigen Tropfen H_2O_2 versetzt, die Sulfate durch Kochen mit schwach essigsaurem Ammoniumacetat, wodurch die Sulfide nicht gelöst werden, in Lösung gebracht. In dem sulfatfreien Rückstande wurden Blei- und Zinkoxyd, sowie Zinksilicat durch Kochen mit Natronlauge entfernt. Die letzten Reste von ZnO gehen dann mit NH_3 in Lösung. In dem nun verbleibenden Rückstande wurde Schwefel und Zink bestimmt und gefunden, dafs nur $^1/_7$ bis $^1/_{12}$ des sulfidischen Schwefels an Zn gebunden ist. Es erscheint also in Bezug auf die Ausbeute nicht vortheilhaft, vollständig abzurösten, ob aber das Schwefeleisen, wie behauptet ist, verschlackend wirkt und die Destillationsgefäfse zerstört oder mechanisch Zink einhüllt, bleibt eine offene Frage. *Mr.*

P. Donnini. Colloidales Zinksulfid [1]). — Ausgehend von der analytischen Erfahrung, dafs das Fällen von Zink mit Schwefelwasserstoff insofern Schwierigkeiten begegnet, als beim Auswaschen das Zinksulfid durchs Filter geht und das Filtrat trübt, hat Verfasser das Verhalten und die Zusammensetzung des Niederschlages näher untersucht. Der Niederschlag ist der Formel ZnS gemäfs zusammengesetzt. Die Trübung beruht darauf, dafs beim Auswaschen ein Theil des Zinksulfids colloidal in Lösung geht. Dies tritt erst dann ein, wenn sämmtliche anderen Salze ausgewaschen sind. Der Vorschlag von Fresenius, das Zinksulfid mit Chlorammon enthaltendem Wasser auszuwaschen, hat seine volle Berechtigung. Man kann auch durch Dialyse mit Pergamentpapier den Niederschlag zurückhalten, doch empfiehlt sich für praktisch analytische Zwecke die Methode von Fresenius. *Mr.*

R. De Muynck. Ueber die Brechungsexponenten von wässerigen Cadmiumsalzlösungen [2]). — Die Thatsache, dafs Hittorf aus den Ueberführungszahlen von Jod- und Chlorcadmium nachweisen konnte, dafs in den concentrirten wässerigen Lösungen dieser Salze Doppel- und Tripelmoleküle bestehen, hat Verfasser veranlafst, die Brechungsexponenten mehrerer Cadmiumsalzlösungen

[1]) Gazz. chim. ital. 24, I, 219—222. — [2]) Ann. Phys. 53, 559—563.

zu bestimmen, in der Hoffnung, aus den optischen Eigenschaften dieser Lösungen den Einfluſs ihres Molekularzustandes nachweisen zu können. Der Brechungsexponent wurde mit dem Refractometer von Pulfrich für die *D*-Linie bei 15° C. in verschiedenen Concentrationen folgender Lösung bestimmt: CdJ_2, $CdBr_2$, $Cd(NO_3)_2$ und $CdSO_4$. Die Resultate sind in Tabellen und Curven niedergelegt, aus denen sich keine Anomalien nachweisen lassen. Die Refractionscurven verlaufen regelmäſsig. *Op.*

Blei.

J. B. Hannay. Die Metallurgie des Bleies[1]). — Der Verfasser giebt eine erschöpfende Darstellung seiner Untersuchungen über die Processe, welche bei dem Schmelzen von Bleiglanz im Hochofen vor sich gehen. Die früher vermutheten niedrigen Schwefelverbindungen des Bleies sind Mischungen von Blei und Bleisulfid und können in diese Componenten durch wiederholtes Schmelzen und Krystallisation zerlegt werden. Die Reduction des Bleies findet nicht nach den gewöhnlich angegebenen Gleichungen statt; es wurde gefunden, daſs eine Mischung von Bleisulfid und Bleisulfat durch Erhitzen im geschlossenen Raume auf die Temperatur des Bleiofens gar nicht auf einander reagirten und bei höherer Temperatur trat die Reaction nicht nach der Gleichung $PbS + PbSO_4 = 2Pb + 2SO_2$ ein, sondern verlief in folgender Weise: $2PbS + 2PbSO_4 = Pb + 2PbO + PbS_2O_2 + 2SO_2$. Die Verbindung PbS_2O_2 ist flüchtig. Durch eine Reihe von Versuchen gestützt, giebt Verfasser der Ansicht Ausdruck, daſs beim Schmelzen von Bleiglanz im Hochofen die Reaction erfolge:

$$24PbS + 22O_2 = 17Pb + \underbrace{2(PbS.PbO) + PbSO_4}_{\text{Schlacken}} + \underbrace{2PbS_2O_2 + 17SO_2}_{\text{Rauch}}$$

Durch Darstellung der flüchtigen Verbindung PbS_2O_2 in anderer Weise will der Verfasser eine neue Metallurgie des Bleies anbahnen; ein Ueberschuſs von Luft soll durch und über geschmolzenen Bleiglanz geblasen und dadurch das als Zwischenproduct entstandene, flüchtige Oxysulfid weiter oxydirt werden: $2PbS + 6O = Pb + PbSO_4 + SO_2$. Das hierbei gebildete Bleisulfat ist sehr rein und bildet eine schöne weiſse Farbe. *Cr.*

Hannay. Neue flüchtige Bleisulfidverbindungen[2]). — Die von Pattinson und Regnault bereits beobachtete Verflüchtigung

[1]) Chem. News 69, 195; Instituts of Mining and Metallurgy 18. April 1894. — [2]) Chem. News 69, 270—272.

von Bleisulfid sucht Verfasser dadurch zu erklären, dafs bei höherer Temperatur das Wasser sich mit dem PbS unter Bildung von flüchtigen Producten verbindet. Bei verschiedenen Temperaturen sollen die Verbindungen bestehen:

1. bei 750° . . . $PbS + H_2O = PbOH_2S$,
2. „ 900 . . . $2PbO + 2PbS = 3Pb + PbS_2O_2$,
3. „ 1400 . . . $PbS + H_2O = PbSH_2O$.

Diese Verbindungen sind nur bei hoher Temperatur in Form farbloser Dämpfe beständig und zerfallen bei niederer in die Componenten. In der Discussion wird die Thatsache zugegeben, dafs gewisse Bleiverbindungen beim Erwärmen im Gasstrome flüchtig sind; es erscheint jedoch zweifelhaft, ob, wie Verfasser annimmt, definirte Verbindungen des Gases und des Bleisulfids bestehen. *Mr.*

J. B. Hannay. Einwirkung von Bleisulfid auf das Sulfat und Oxyd des Bleies[1]. — Als Verfasser molekulare Mengen von sehr fein gemahlenem PbS und $PbSO_4$ bis zum ruhigem Schmelzen erwärmte, verlief die Reaction nach der Gleichung:

$$12\,PbS + 12\,PbSO_4 = \underbrace{11\,Pb + 2\,PbS}_{\text{Hartblei}} + \underbrace{6\,PbO + 2\,PbS + 2\,PbSO_4}_{\text{Schlacke}} + \underbrace{PbS_2O_2 + 16\,SO_2}_{\text{Dampf}}.$$

Wurde das Sulfid in kleinen Stücken angewandt, so verlief die Reaction:

$$12\,PbS + 12\,PbSO_4 = \underbrace{14\,Pb + 2\,PbS} + \underbrace{4\,PbO + 2\,PbSO_4 + PbS} + PbS_2O_2 + 17\,SO_2.$$

Ist Sulfid im Ueberschufs, so soll die Gleichung gelten:

$$15\,PbS + 12\,PbSO_4 = \underbrace{15\,Pb + 3\,PbS} + 4\,PbO + 2\,(PbS.PbO) + PbS_2O_2 + 20\,SO_2.$$

Wird zu schmelzendem Sulfat festes Sulfid hinzugefügt, so findet die Reaction:

$$15\,PbSO_4 + 5\,PbS = 12\,PbO + 4\,PbSO_4 + \underbrace{4\,PbS_2O_2 + 8\,SO_2}\ (?\,\text{Ref.})$$

statt, wird umgekehrt Sulfat zu schmelzendem Sulfid gebracht, so gilt die Gleichung:

$$3\,PbS + 3\,PbSO_4 = 3\,Pb + 2\,PbO + \underbrace{PbS_2O_2 + 4\,SO_2}.$$

Es ist nicht möglich, die Gleichung

$$12\,PbS + 6\,PbSO_4 + 12\,PbO = 30\,Pb + 18\,SO_2$$

[1] Chem. News 70, 43—45.

zu realisiren, es verläuft in diesem Falle der Procefs:

$$12\,PbS + 6\,PbSO_4 + 12\,PbO = \underbrace{16\,Pb + PbS}$$
$$+ \underbrace{4\,PbO + 4\,(PbSPbO) + PbSO_4} + 12\,SO_2.$$

PbS und PbO wirken nicht auf einander unter Bildung von Blei, sondern bilden PbSPbO, den Hauptbestandtheil der Bleischlacken. Aufser Hannay haben verschiedene andere Forscher die Frage nach der Existenz einer flüchtigen Verbindung PbS_2O_2 geprüft. Roberts-Austen kommt auf Grund seiner Versuche zu dem Schlufs, dafs die Existenz sehr unwahrscheinlich ist. PbS verflüchtigt sich bei 1200° im Vacuum vollkommen. Bei 1350° war die Flüchtigkeit von PbS im SO_2-Strome genau so grofs wie im Stickstoffstrome. Auch erlitt das mit PbS beladene Schwefeldioxyd durch die Gegenwart von PbS keine Contraction, was nicht zu Gunsten einer Verbindung PbS_2O_2 spricht. Auch nach dem Verfahren von Deville konnte keine Verbindung PbS_2O_2 im abgekühlten Theile des Winkelrohres gefunden werden. Das Sublimat bestand lediglich aus PbS. Jerkin stellt unabhängig von dem Vorgenannten fest, dafs PbS im Stickstoffstrome sogar noch leichter überging als im SO_2-Strome. Fernere Versuche ergaben, dafs metallisches Blei unter Bildung von PbO und S das Schwefeldioxyd zu zerlegen vermag. Auch Armstrong hält die Bildung einer Verbindung von der Formel PbS_2O_2 für nicht sehr wahrscheinlich, ist jedoch der Meinung, dafs der schwefligen Säure eine besondere Rolle bei der Reaction zugeschrieben werden müsse. Hannay hebt im Schlufsworte hervor, dafs bei inniger Berührung von PbS und SO_2 von je 1 Mol. SO_2 1 Mol. PbS fortgeführt werde, und dafs diese Thatsache ihm die Existenz von PbS_2O_2 wahrscheinlich gemacht habe. *Mr.*

F. M. Lyte. Darstellung von Chlor und raffinirtem Blei nebst Gewinnung des im Blei enthaltenen Silbers[1]). — Man verwandelt Bleiglätte unter Umrühren mit Salzsäure in Bleichlorid. Das in der Glätte enthaltene Silber wird als Chlorsilber durch concentrirte Salzsäure oder Erdalkalichloride ausgezogen und durch Filtration der Lösung über schlammiges Blei metallisch niedergeschlagen. Auch durch Schmelzen von Bleichlorid mit metallischem Blei kann man das Silber aus ersterem in letzteres überführen und dann durch den Treibprocefs gewinnen. Die Glätte erhält man durch Oxydation von Werkblei in einer basischen Bessemerbirne, wobei die Hauptmenge des Silbers sich in dem

[1]) Engl. Pat. Nr. 7264; Chem. Soc. Ind. J. 13, 644.

nicht oxydirten Reste des Bleies vorfindet. Das in die Glätte übergegangene Silber wird, wie oben angegeben, gewonnen. Das Bleichlorid wird durch Umkrystallisation aus Wasser gereinigt, geschmolzen und elektrolysirt. Während der Elektrolyse kann kein Sauerstoff an das Blei treten, da die Luft über dem geschmolzenen Bleichlorid durch Chlor verdrängt wird. *Op.*

Farnham Maxwell Lyte. Verfahren zur Gewinnung von reinem Blei, Sulfaten und Chlor[1]). — Bleisulfat, welches als Ausgangsmaterial dient, wird durch eine kochende Lösung von eventuell mit Magnesiumchlorid gemischtem Alkalichlorid in Bleichlorid umgesetzt, welches zum gröfsten Theile durch Abkühlung aus der Lauge ausgeschieden wird. Bei weiterer Abkühlung der Lauge scheidet sich auch das bei der Umsetzung entstandene Alkalimagnesiumsulfat aus. War das Blei silberhaltig, so wird das Silber vorher durch Einführung von Zink gefällt. Der Rest des Bleies kann durch nochmaliges Kochen mit Alkali- und Jodalkalichloriden und Abkühlen gewonnen werden. Das erhaltene Bleichlorid wird durch Elektrolyse in Blei und Chlor gespalten. *Op.*

J. B. Senderens. Ueber eine eigenthümliche Metallausfällung[2]). — Beim Einführen einer Bleibarre in eine neutrale Lösung von Bleinitrat scheiden sich auf der Barre kleine Bleipartikeln aus. Verfasser zeigt, dafs diese Erscheinung durch den verschiedenen physischen Zustand der oberflächlichen und inneren Schichten der Bleibarre erklärt werden kann, wobei die Barre als galvanische Kette wirkt. *Cr.*

P. Phillips Bedson. Ueber die giftige Wirkung der Bleisalze[3]). — Versuche wurden mit der Einwirkung von Magensaft auf Bleiweifs gemacht; die Resultate zeigen, dafs sowohl natürlicher als künstlicher Magensaft eine kennbare lösende Wirkung auf Bleicarbonat besitzt, und dafs dabei die Salzsäure wirksam ist. Auch Bleisulfat wird von 0,2 Proc. haltiger Salzsäure angegriffen und kann demnach nicht als ungiftig betrachtet werden. *Cr.*

A. Bogorodski. Ueber das Doppelsalz von 3-Hydrat Jodlithium mit Jodblei[4]). — In eine auf 140 bis 150° erwärmte Lösung von Jodlithium wird unter beständigem Umrühren Jodblei in kleinen Mengen eingetragen, bis sich goldgelbe Flocken auszuscheiden beginnen; man fügt tropfenweise Wasser hinzu, bis die dadurch bewirkte Fällung beim Umrühren nicht mehr verschwindet, und verjagt das überschüssige Wasser, bis die Lösung

---

[1]) D. R.-P. Nr. 72804. — [2]) Bull. soc. chim. [3] **11**, 424—426. — [3]) Chem. Soc. Ind. J. **13**, 610. — [4]) J. russ. phys.-chem. Ges. **26**, 216.

klar geworden ist. Aus dieser scheiden sich beim Stehen gelbe Nadeln mit sehr spitzen Enden aus; diese Krystalle werden bei einer Temperatur von über 72° abgepreſst, wobei etwa anwesende Krystalle von $LiJ + 3H_2O$ schmelzen. Die erhaltene Verbindung ist $PbJ_2.LiJ + 5H_2O$; kleine Nadeln sind durchsichtig, groſse Krystalle trübe; beim Kochen mit viel Wasser tritt Zersetzung ein und nach dem Erkalten scheiden sich Krystalle von Jodblei aus. — Die Verbindung $PbJ_2.LiJ + 5H_2O$ verliert bei 95° Wasser und giebt ein 4-Hydrat, wobei die Krystalle roth werden. Die letzten 4 Mol. Wasser gehen viel schwerer weg, erst nach längerem Trocknen bei 100°. *Cr.*

L. Kahlenberg und H. W. Hillyer. Löslichkeit von Metalloxyden in den normalen Kaliumsalzen von Weinsäure und anderen organischen Säuren[1]. — Erhitzt man überschüssiges Bleioxyd mit neutralem Kaliumtartrat, so geht anfangs 1 Mol. Bleioxyd, bei fortgesetztem Kochen bis 1¼ Mol. auf 1 Mol. Kaliumtartrat in Lösung. Die stark alkalisch reagirende Lösung giebt beim Eindampfen und Ausziehen mit Alkohol freies Alkali an diesen ab. 1 Mol. PbO spaltet, wie sich aus einer acidimetrischen Bestimmung ergab, 1 Mol. KOH ab. Aus der heiſsen, mit PbO gesättigten Lösung von Kaliumtartrat setzt sich beim Erkalten ein Niederschlag von der Zusammensetzung $(PbO)_2C_4H_4O_6Pb$ ab. Leitet man in das Filtrat Schwefelwasserstoff oder Kohlensäure, so fällt das gesammte Blei aus und es hinterbleibt eine neutrale Lösung von Kaliumtartrat. Die normalen Tartrate von Lithium, Natrium und Rubidium verhalten sich wie Kaliumtartrat gegen Bleioxyd. Von Thalliumtartrat und Brechweinstein wird Bleioxyd nicht angegriffen; es verseift jedoch äthylweinsaures Kali, indem das entstehende weiſse Bleisalz erst nach Zusatz von 1 Mol. KOH in Lösung geht. Wenn folgende Oxyde in festem wasserfreiem Zustande mit Kaliumtartrat gekocht werden, so gehen sie nicht in Lösung: As_2O_3, Sb_2O_3, SnO_2, Bi_2O_3, HgO, Ag_2O, Pb_3O_4, CuO, Fe_2O_3, Al_2O_3, Cr_2O_3, MnO_2, ZnO, MgO, BeO, Er_2O_3, Ce_2O_3, Di_2O_3, UO_3. Die Kaliumsalze folgender Säuren nehmen kein Blei oder nur Spuren desselben auf: Bernstein-, Malon-, Aepfel-, Citronen-, Essig-, Propion-, Milch- und Glycerinsäure. Je 1 Mol. der neutralen Kaliumsalze von Schleim- und Zuckersäure nehmen 2 Mol. Bleioxyd auf. Aus der concentrirten Lösung derselben scheiden sich dreibasische Salze der Formel $C_6H_4O_8Pb_3$ aus. Neutrale Kaliumsalze organischer Säuren können nach Ansicht des Ver-

[1] Amer. Chem. J. 16, 94—108.

fassers nur dann mit Bleioxyd reagiren, wenn die Säure zweibasisch und zwei oder ein Vielfaches von zwei alkoholischen Hydroxylgruppen enthält. *Op.*

W. Minor. Verfahren zur Herstellung von Bleisuperoxyd[1]. — Man trägt in geschmolzenes Natriumhydroxyd bei möglichst hoher Temperatur die erforderliche Menge Bleioxyd unter stetigem Umrühren ein, und setzt darauf die zur Oxydation erforderliche Menge Natriumnitrat zu: $PbO + 2 NaOH + NaNO_3 = Na_2PbO_3 + NaNO_2 + H_2O$. Durch Auskochen mit Wasser wird Bleisuperoxyd ausgeschieden, welches nach Auswaschen mit Wasser und Trocknen nahezu chemisch rein ist. *Cr.*

Chemische Fabrik Bettenhausen, Marquart und Schulz. Verfahren zur Darstellung der Alkalisalze der Orthobleisäure bezw. der Metableisäure[2]. — Zur Herstellung der Salze der Ortho- und Metableisäure, H_4PbO_4 bezw. H_2PbO_3, erhitzt man 2 bezw. 1 Mol. Alkalicarbonat mit 1 Mol. Bleioxyd und leitet einen starken Luftstrom über das Gemisch. An Stelle des Bleioxydes läfst sich jede Bleiverbindung benutzen, die beim Glühen Bleioxyd liefert. *Op.*

R. Matthews. Herstellung von Bleiweifs[3]. — Die Ausführung des Verfahrens geschieht in der Weise, dafs Bleioxyd, Bleiglätte, Bleigelb (Massicot) oder abgeröstetes Bleicarbonaterz in Wasser gemahlen wird, bis eine wässerige Emulsion (Bleioxydmilch) gebildet ist. Diese Emulsion wird mit Essigsäure und Glycerin behandelt und in die vom ungelösten Rückstand abgezogene Flüssigkeit so viel Kohlensäuregas geleitet, dafs sich basisches Bleicarbonat bildet. Der Zusatz von Glycerin hat den Zweck, ein festes Absetzen des Bleiweifses bezw. des Bleioxydes zu verhindern und dem ersteren eine gröfsere Deckkraft zu geben. *Op.*

E. Waller. Darstellung von Bleiweifs[4]. — Man erhitzt bleicarbonathaltige Erze mit einer Lösung von Ammoniumacetat, condensirt das abdestillirende Ammoniumcarbonat und fällt mit demselben die aus den Erzen erhaltene filtrirte Lösung von Bleiacetat. Die neben Bleiweifs erhaltene Lösung von Ammoniumacetat wird wieder zur Aufschliefsung frischer Erze benutzt. *Op.*

Kupfer.

Berthelot. Ueber einige sehr alte kupferne Gegenstände, welche aus Chaldäa stammen[5]. — Der Verfasser hat eine Kupfer-

[1]) Chem. Centr. **65**, II, 412; Chemikerzeit. **18**, Rep. 189. — [2]) D. R.-P. Nr. 72619. — [3]) D. R.-P. Nr. 76199. — [4]) D. R.-P. Nr. 74179. — [5]) Bull. soc. chim. [3] **11**, 859—861.

figur, welche wahrscheinlich aus dem 40. Jahrhundert vor Christi Geburt stammt, untersucht. Dieselbe ist mit einer dicken Patina bedeckt, und bis ins Innere hinein ist das Metall angegriffen. Die Analyse ergab die Werthe: 77,7 Proc. Cu; 3,9 Proc. H_2O; 6,1 Proc. O; 1,1 Proc. Cl; 3,9 Proc. Si; 3,7 Proc. verschiedene Carbonate. Die Figur, welche ursprünglich aus reinem Kupfer bestand, hatte in Salzwasser gelegen, wodurch sich ein Kupferoxychlorür gebildet hatte. Dieses liefs an der Oberfläche grüne Efflorescenzen entstehen, welche sich an feuchter Luft vermehrten. *Ltm.*

Berthelot. Ueber einige neue kupferne Gegenstände, welche aus Altägypten stammen [1]). — Da sich Gegenstände aus reinem Kupfer und solche aus Bronze, auch wenn dieselbe reich an Zinn ist, beim Liegen in der Erde ganz gleichartig verhalten, so sind solche in Museen meist in dieselbe Kategorie eingereiht worden, obgleich dies, dem verschiedenen Alter der Gegenstände gemäfs, falsch ist. Der Chemiker kann durch Analyse hier eine Entscheidung treffen. Der Verfasser hat nun zwei Gegenstände, ein Bruchstück einer Vase und einen Ring von gleichem Aussehen, analysirt und dieselben ganz verschieden zusammengesetzt gefunden. Die Vase bestand ursprünglich aus reinem Kupfer, welches sich mit der Zeit ähnlich wie die im vorhergehenden Referate beschriebene Figur verändert hatte, der Ring dagegen enthielt auf 76,7 Proc. Cu 8,2 Proc. Zinn und 5,7 Proc. Blei. *Ltm.*

Berthelot. Ueber die langsame Veränderung von kupfernen Gegenständen im Erdboden und in den Museen [2]). — Der Verfasser hat die Patina, welche solche kupferne Gegenstände angesetzt haben, die lange Zeit in der Erde gelegen haben, untersucht und gefunden, dafs dieselbe die Zusammensetzung: $3\,CuO, CuCl_2, 4\,H_2O$ besitzt. Entstanden denkt er sich diese Verbindung durch Einwirkung von Sauerstoff, Wasser, Chlornatrium und Kohlensäure auf das Metall: 1. $4\,Cu + 4\,O = 4\,CuO$; 2. $4\,CuO + 2\,NaCl + CO_2 + 4\,H_2O = 3\,CuO, CuCl_2, 4\,H_2O + Na_2CO_3$. Dafs nun aber der kupferne Gegenstand, auch wenn er aus der Erde entfernt ist, noch weiter oft bis ins Innere angegriffen wird, hat darin seinen Grund, dafs Spuren von Chlornatrium in den Capillaren der Patina geblieben sind, welche folgende Processe verursachen: $3\,CuO, CuCl_2, 4\,H_2O + 4\,Cu + 2\,NaCl = Cu_2Cl_2, 2\,NaCl + 3\,Cu_2O + 4\,H_2O$; $3\,Cu_2Cl_2 + 3\,O + 4\,H_2O = 3\,CuO, CuCl_2, 4\,H_2O + 2\,CuCl_2$; $CuCl_2 + 3\,Cu + 3\,O + 4\,H_2O = 3\,CuO,$

[1]) Bull. soc. chim. [3] **11**, 861—863. — [2]) Compt. rend. **118**, 768—770.

$CuCl_2$, $4 H_2O$. Es bildet sich also immer mehr von dem Oxychloride des Kupfers unter Mitwirkung des Sauerstoffs der Luft. *Ltm.*

Edmund Jensch. Zur elektrolytischen Gewinnung von Kupfer nach dem Höpfner'schen Verfahren[1]). — Nach dem Höpfner'schen Verfahren (vergleiche das vorhergehende Referat!) wurde das Kupfer hauptsächlich aus kupferärmeren Kiesen, wie sie aus den Sulitjema-Gruben in Nord-Norwegen gefunden werden, gewonnen. Dieses beruht darauf, dafs die Kiese, welche sehr fein gemahlen worden sind, mit Kupferchlorid- und Chlorcalciumlösung ausgelaugt werden und zwar am besten bei 90°. Es bildet sich hierbei Kupferchlorür, welches in der Chlorcalciumlösung gelöst bleibt, und Schwefel; dabei mufs aber ein grofser Ueberschufs von Kupferchlorid angewendet werden, weil auch ein Theil der vorhandenen Eisensulfidverbindungen mit in Lösung geht. Die Lösung wird dann durch Filterpressen von der Gangart und dem Schwefel getrennt, und unter Anwendung einer Pergamentmembran mit einem dünnen Kupferblech als Kathode und paraffinirten Kohlenstäben als Anode elektrolysirt. Leider ist das Verfahren an Nebenumständen, wie Undichtwerden der angewendeten Holzbottiche, Unbrauchbarwerden der Membranen in den Pumpen für die Filterpressen und endlich Zerreifsen der Pergamentpapierdiaphragmen bei der Elektrolyse, gescheitert. *Ltm.*

Edmund Jensch. Das Verhalten von Coniferenhölzern zu den Halogensalz-Kupferextractionslaugen[2]). — Der Verfasser giebt eine genaue Beschreibung seiner Beobachtungen über die Einwirkung der für die Auslaugung von Schwefelkupfererzen angewendeten Kupferchloridchlorcalciumlaugen auf verschiedene Holzsorten, welche zur Herstellung der Extractionstrommeln verwendet wurden. (Ueber das Verfahren selbst giebt das vorhergehende Referat Aufschlufs.) Kleine Trommeln von 0,8 cbm Inhalt, welche vorher erst mit Chlorcalciumlauge behandelt worden und aus pitch-pine gefertigt waren, zeigten keine Undichtigkeiten im Betriebe. Bei einer gröfseren dagegen von 6,8 cbm Inhalt trat eine bedeutende Schwindung des Umfanges ein. War dieselbe zuerst für die Betriebslaugen undicht, so wurde sie plötzlich dicht, ohne dafs mit einem Bohrer Verkrustung im Inneren nachgewiesen werden konnte. Eine aus polnischem Kiefernholze gefertigte und nicht präparirte Trommel von 7,6 cbm Inhalt zeigte ebenfalls Un-

---

[1]) Chemikerzeit. 18, 1906—1907. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1894, S. 153—155.

dichtigkeiten und starkes Schwinden des Umfanges, dieselbe barst sogar im Betriebe und das Holz erwies sich als mehrere Millimeter tief verkohlt. Nach einer Analyse des Salzgehaltes dieses Holzes muſs namentlich dem Kupferchlorid die Schuld an der Zerstörung des Holzes zugeschrieben werden. Zur Fällung des mitgelösten Eisens aus den Laugen durch Carbonate wurden dieselben in Bottiche aus pitch-pine, welche durch stark lackirte Eisenreifen gehalten waren, abgelassen. Aber auch hier wurde durch die heiſsen Laugen das Holz undicht und trotz der Lackirung bewirkten die Eisenreifen in der durchgesickerten Lauge massenhafte Ausfällung von Cementkupfer. Beim Erkalten der Laugen zogen sich die aus einander gegangenen Fugen wieder zusammen. Nach seinen Erfahrungen glaubt der Verfasser dem Holz der langsam gewachsenen Kiefer dem pitch-pine gegenüber den Vorzug geben zu müssen. *Ltm.*

W. Stahl. Verarbeitung armer kupferhaltiger Schiefer mittelst Verwitterungsprocesses [1]). — Es ist oft die Beobachtung gemacht worden, daſs der Verwitterungsproceſs, welcher in Behandlung des zerkleinerten Erzes mit einer freie Salzsäure enthaltenden, aus Ferri- und Ferrochlorid bestehenden Lauge und Aussetzen des so vorbereiteten Materials der Luft besteht, zu lange Zeit in Anspruch nimmt und nicht genügend Kupfer und namentlich Silber ausbringt. Der Verfasser hat nun eine Beimengung von 6 bis 12 Proc. Alkalichlorid zu dem mit der Lauge vorbehandelten Erze für die Schnelligkeit der Verwitterung und die Ausbringung für vortheilhaft befunden. Es bildet sich hierbei Cupri- und Cuprochlorid, Oxychlorid und geringe Mengen basischen Kupfersulfates. Das Silber geht dann ebenfalls als Chlorid mit dem Alkalichlorid als Doppelverbindung in Lösung. *Ltm.*

G. Langbein. Elektrolytisches Kupferbad [2]). — Das elektrolytische Kupferbad zum Galvanisiren enthält in Cyankalium gelöstes Cupricuprosulfid, das während der Elektrolyse keine Cyanverbindungen entweichen läſst. *Op.*

Henry S. Washington. Ueber Kupferkrystalle im Aventuringlas [3]). — Schon Gahn in Falun hat 1807 im Aventuringlase kleine Krystalle entdeckt. Wöhler hat dieselben dann aus metallischem Kupfer bestehend erkannt. Der Glanz des Glases wird durch Reflexion des Lichtes an diesen tafelförmigen Krystallen hervorgerufen. Der Verfasser hat nun verschiedene Proben

[1]) Berg- u. Hüttenm. Zeitg. 53, 65. — [2]) D. R.-P. Nr. 72979. — [3]) Sill. Am. J. **48**, 411—418.

des Glases, theils solche nach unvollständiger Schmelzung, theils ehe und nachdem das Glas einer hohen Temperatur ausgesetzt worden war, untersucht. Das fertige Glas zeigt eine braune Farbe und ist mit unzähligen kleinen Flittern von bräunlich-gelber Farbe und brillantem Metallglanz durchsetzt. Dieselben sind von verschiedener Gröfse, aber alle sehr dünn und vollkommen undurchsichtig und stellen meist vollkommen symmetrische Hexagone oder Dreiecke dar, deren Ecken oft etwas vorspringen, so dafs die Kanten abgerundet erscheinen, aufserdem haben sie ein skelettartiges Wachsthum. Höchst wahrscheinlich handelt es sich hier um octaëdrische Zwillinge. Kleinere Krystalle in diesem Glase sind theils von cubisch-octaëdrischer, theils rein octaëdrischer und endlich Zwillingsform. Diese Krystallgestalten sind auch von anderen Forschern schon am Kupfer beobachtet worden. Auch die kleinsten, welche 0,005 bis 0,0005 mm Gröfse besitzen, zeigen vollkommene Octaëderform. Das Glas selbst ist vollständig farblos und erscheint nur durch die Krystalle gefärbt. Das unvollständig geschmolzene Glas ist dunkler als das eben beschriebene und weniger durchsichtig; es besitzt eine mehr grünliche Farbe. Auch hier ist das Glas selbst ungefärbt und erhält die Farbe durch die in demselben enthaltenen Kupferkrystalle. Es enthält hauptsächlich mikroskopisch kleine Krystalle und ist ganz frei von den im fertigen Aventuringlase enthaltenen tafelförmigen Krstallen. Die Oberfläche dieses Glases, welche blaugrün erscheint, ist bedeckt mit vielen kleinen, sternförmigen Vertiefungen, die mit schwarzen Krystallen ausgefüllt sind. Diese schwarzen Krystalle bestehen aus Kupferoxyd, welches durch Oxydation des Kupfers an der Oberfläche des Glases sich gebildet hat. *Ltm.*

Max Klemptner. Zur Wirkung des Kupfers auf den thierischen Organismus [1]). — Einige Forscher halten Kupfer für unschädlich für den Organismus, andere dagegen beobachteten Verdauungsstörungen, ja selbst bei längerem Gebrauche den Tod. Der Verfasser hat zu seinen Versuchen weinsaures Kupferoxydnatron angewendet und gefunden, dafs dasselbe alles Blut ausfällt. Die entstandene unlösliche Verbindung hält er für hämoglobinsaures Kupfer, welches 2 Proc. Cu enthält. Dieselbe ist in verdünntem Alkohol und Alkalisalzen unlöslich, löslich dagegen unter allmählicher Zersetzung in verdünnten Säuren. Alkalien verwandeln sie in eine rothe Lösung, welche das Oxyhämoglobinspectrum

[1]) Russ. Zeitschr. Pharm. **33**, 485.

zeigt. Thiere, denen weinsaures Kupferoxydnatron intravenös, subcutan oder per os eingegeben wird, sterben sämmtlich nach einiger Zeit daran. Das Kupfer wird durch den Magendarmtractus, die Niere, Galle, Pankreas und Speicheldrüsen abgesondert und in Leber und Milz abgelagert. *Ltm.*

A. Tschirch. Das Kupfer vom Standpunkte der Toxikologie [1]). — Otto hatte der Ansicht des Verfassers, dafs Kupfer kein Gift für Pflanzen sei, widersprochen, da er eine Schädigung der Pflanzen durch Kupfersalzlösungen beobachtet hatte. Der Verfasser will nun zwischen Aetzwirkung und Giftwirkung der betreffenden Kupfersalze unterschieden wissen und benutzte deshalb zu neueren Versuchen eine Normallösung, in welche Kupferoxyd gegeben worden war. Hierbei beobachtete er nicht nur nicht eine Schädigung der angewendeten Wasserpflanze, sondern im Gegentheil ein erhöhtes Wachsthum im Vergleiche mit einer ohne Kupferoxyd in derselben Normallösung wachsenden Pflanze. *Ltm.*

R. Kobert. Ueber den jetzigen Stand der Frage nach den pharmakologischen Wirkungen des Kupfers [2]). — Verschiedene Forscher haben gefunden, dafs Kupfer selbst in sehr starker Verdünnung noch tödtend auf Algen einwirkt. Auch für Pilze ist Kupfer ein heftiges Gift. Deshalb werden Kupfersalze, namentlich in Form der Bordelaiser Brühe, einem Gemisch von 3 kg $CuSO_4$ mit 2 bis 3 kg Aetzkalk auf 100 Liter Wasser zur Beseitigung des Mehlthaues auf dem Wein und der Kartoffelkrankheit angewendet. Das gebildete Kupferhydroxyd geht auf den Blättern der Pflanze in Carbonat über. Auch die Hefegährung wird durch geringe Kupfermengen verhindert. Selbst gegen Mikroorganismen, die den Menschen befallen, ist Kupfer hauptsächlich als ölsaures Salz mit grofsem Erfolge verwendet worden. — Um die schädlichen Pilze auf Pflanzen zu zerstören, kann auch ein Besprengen derselben mit stark verdünnter Kupfersulfatlösung ohne Schaden angewendet werden. Man hat im Gegentheil eine günstige Beeinflussung des Wachsthums der Pflanze, namentlich des Ertrages bei Weinstöcken, beobachtet. — Kupfer ist weiter als normaler Körperbestandtheil mehrerer Thiere erkannt worden; so enthalten die rothen Federn der Musophagiden 5,8 Proc. fest gebundenes Kupfer, ähnlich wie es beim Eisen im Hämoglobin der Fall ist. Ebenso ist Kupfer als Hämocyanin im Blute mancher

---

[1]) Zeitschr. österr. Apoth.-Ver. 48, 831—832; Ref.: Chem. Centr. 66, I, 288. — [2]) Deutsche med. Wochenschr. 21, 5—7; Ref.: Chem. Centr. 66, I, 289; Deutsche med. Wochenschr. 21, 42—44; Ref.: Chem. Centr. 66, I, 345.

niederer Thiere (z. B. Molusken und Crustaceen) gefunden worden. Ebenso ist Kupfer im menschlichen Organismus, und zwar hervorgerufen durch kupferhaltige Nahrung, nachgewiesen worden. Es sind ja sogar kupferhaltige Präparate als Heilmittel empfohlen worden und zwar erstens gegen Hautkrankheiten, wobei selbst bei innerlicher Darreichung kein Nachtheil für die Gesundheit entsteht, endlich ist von Merck das Kupferhämol als innerliches Therapeuticum in den Handel gebracht worden, welches im Darmcanal, ohne Verdauungsbeschwerden hervorzurufen, resorbirt wird. *Ltm.*

G. v. Knorre. Ueber neuere Kupferlegirungen [Duranametall][1]. — Der Verfasser hat eine von der Firma Hupertz und Harkort in Düren gefertigte und von der deutschen Marine namentlich für Torpedos verwendete Legirung (Duranametall) analysirt und im Mittel folgende Werthe gefunden:

Zinn und Antimon	2,22	Proc.
Eisen	1,71	"
Aluminium	1,70	"
Kupfer	64,78	"
Zink	29,50	"

Cadmium konnte der Verfasser nicht entdecken, trotzdem die Fabrikanten einen Gehalt an solchem angegeben hatten. Das specifische Gewicht betrug bei 16° 8,077. Endlich giebt der Verfasser noch die Analyse von bleihaltigem Messing, welches auch Eisen und Mangan, herrührend vielleicht von einem Zusatz von Ferromangan beim Schmelzen, enthält. Das Mittel aus zwei Analysen beträgt:

Kupfer	61,46	Proc.
Blei	0,86	"
Eisen	0,91	"
Mangan	0,76	"
Zink	35,98	"

Ltm.

G. Neumann. Mangantrichlorid und Chlorokupfersäuren[2]. — Der Verfasser hat zwei Doppelsalze des Mangantrichlorids so dargestellt, dafs er zunächst in eine durch Kältemischung gekühlte und mit Chlor und Salzsäuregas gesättige concentrirte Salzsäure Mangansuperoxyd eintrug und nach Abfiltriren in die dunkelbraune Flüssigkeit eine 10 proc. Chlorammonium- resp. Chlorkaliumlösung eintrug. Die Analyse der mit in der Kälte gesättigter

[1] Zeitschr. angew. Chem. 1894, S. 238—239. — [2] Monatsh. Chem. 15, 489—494.

Chlorwasserstoffsäure gewaschenen dunkelvioletten Krystallmasse führte zur Formel $(NH_4)_2MnCl_5$ resp. K_2MnCl_5. Die Krystalle lösen sich zuerst in Wasser mit brauner Farbe, die Lösung scheidet aber bald braune Flocken aus. Beim Erhitzen entweicht Chlor. Im Vacuum entsteht bald ein Manganoxydulsalz. Das freie Mangantrichlorid zu gewinnen, ist dem Verfasser nicht gelungen. Der Verfasser hat ferner eine ungefähr 40 proc. Kupferchloridlösung (in Kältemischung) mit Chlor und Salzsäure gesättigt und einen rothen krystallinischen Körper erhalten, der beim Absaugen grün wurde. Die Analyse führte zur Formel H_3CuCl_5, im Gegensatze zu den von Engel und Sabatier gefundenen Formeln $HCuCl_3$ resp. H_2CuCl_4. Bei gleicher Behandlung einer Kupferchlorürlösuug erhielt der Verfasser perlgraue Nadeln, die sich in Wasser vollkommen farblos lösen und die Zusammensetzung $HCuCl_2$ besitzen. Der Verfasser schliefst aus seinen Untersuchungen auf Constitutionsformeln, denen aber wohl nicht viel Werth beizumessen ist. *Ltm.*

H. L. Wells. Ueber die Cäsiumcuprochloride[1]. — Beim Erhitzen einer Lösung von Cäsiumchlorid und Kupferchlorid mit Kupferdraht und Salzsäure entsteht eine chlorürhaltige Lösung, welche beim Abkühlen, wenn nur die Lösung verdünnt ist und einen Ueberschufs an Cäsiumchlorid enthält, weifse Prismen absetzt, welche beim Trocknen mit Fliefspapier gelb werden, in trockenem Zustande aber beständig sind. Dieselben zeigen die Zusammensetzung: $CsCu_2Cl_3$. Werden bei Ueberschufs von Cäsiumchlorid concentrirtere Lösungen angewendet, so bilden sich farblose Krystalle, welche beim Versuche, sie umzukrystallisiren, sich in die vorher beschriebene Verbindung umwandeln. Beim Trocknen mit Fliefspapier werden auch diese gelb, sind aber sonst beständig. Die Zusammensetzung ist: $Cs_3Cu_2Cl_5$. Enthält eine fast gesättigte Cäsiumchloridlösung nur wenig Kupferchlorür, so entsteht (allerdings unter enger Begrenzung der Bedingungen) beim Abkühlen ein hellgelbes Salz von der Zusammensetzung: $Cs_3CuCl_4 + H_2O$.
Ltm.

H. L. Wells und L. C. Dupee. Ueber die Cäsiumcuprichloride[2] — Die Verfasser haben eine Reihe von Cäsiumcupridoppelchloriden dargestellt, welche sich in drei Typen ordnen lassen: 1. $CsCl : CuCl_2$ wie 2 : 1; 2. $CsCl : CuCl_2$ wie 3 : 2 und 3. $CsCl : CuCl_2$ wie 1 : 1. Das Doppelsalz Cs_2CuCl_4 ohne Krystallwasser entsteht beim Eindunsten einer Lösung, welche auf 50 g

---

[1] Sill. Am. J. 47, 96—98. — [2] Daselbst, S. 91—94.

CsCl 5 bis 25 g $CuCl_2$ enthält, in gelben, rhombischen Prismen von beträchtlicher Gröfse, welche aus wenig Wasser durch Kühlung umkrystallisirt werden können. Ist die Lösung verdünnter, so entstehen wasserhaltige Doppelsalze. Das wasserhaltige Doppelsalz $Cs_2CuCl_4 + 2H_2O$ entsteht beim freiwilligen Verdunsten einer Lösung der berechneten Salzmengen in bläulichgrünen Krystallen, welche an der Luft schnell ihr Krystallwasser unter Aenderung der Farbe in Hellgelb abgeben. Bei Sommertemperatur ist dieses Salz schwer zu erhalten. Das Doppelsalz $Cs_2Cu_2Cl_6 + 2H_2O$ entsteht bei Verdunsten von Lösungen der berechneten Mengen der Componenten bei gewöhnlicher Temperatur in triklinen, tiefbraunen, luftbeständigen Krystallen, welche bei 100° das Krystallwasser abgeben. Das Salz $CsCuCl_3$ entsteht bei ziemlich weiter Variation der Componenten, wenn nur das Kupferchlorid im Ueberschusse vorhanden ist, in granatrothen, hexagonalen Prismen und läfst sich aus Wasser umkrystallisiren. *Ltm.*

H. L. Wells und P. T. Walden. Ueber die Cäsiumcupribromide [1]. — Die Verfasser haben im Gegensatze zu den Chloriden (siehe vorhergehendes Referat!) nur wasserfreie Bromide erhalten. Das Salz Cs_2CuBr_4 entsteht beim Eindunsten einer Lösung, welche 50 g CsBr und 5 bis 70 g $CuBr_2$ enthält, und beim Umkrystallisiren der zweiten Verbindung in undurchsichtigen, schwarzen Krystallen. Das Salz $CsCuBr_3$ dagegen bildet sich, wenn 50 g CsBr und 70 g $CuBr_2$ auf 200 ccm gebracht und diese Lösung dann mit Kupferbromid gesättigt wird, in dunkeln, bronzeschillernden Krystallen. *Ltm.*

Theodore William Richards und Hubert Grover Shaw. Ueber Cupriammoniumdoppelsalze [2]. — Die Verfasser haben mehrere neue Cupriammoniumsalze dargestellt, welche aufser einer Halogenwasserstoff- noch eine organische Säure enthalten. Nach Behandeln von Kupferbromid mit Alkohol und concentrirtem, wässerigem Ammoniak und Neutralisiren der Lösung mit Eisessig scheiden sich beim Abkühlen tiefblaue Krystalle aus. Dieselbe Verbindung entsteht bei analoger Anwendung von Kupferacetat und Ammoniumbromid. Sie wird durch reines Wasser in Kupferhydroxyd und basische Kupfersalze, Ammoniumacetat und -bromid zersetzt. Ein Lösungsmittel für die Verbindung ist eine concentrirte wässerige Lösung von Ammoniumacetat und -bromid, welche etwas Alkohol enthält. Säuren und Alkalien zersetzen

---

[1]) Sill. Am. J. 47, 94—96. — [2]) Chem. News 69, 21—22, 27—28, 47—49.

dieselbe, letztere unter Entwickelung von Ammoniak. Das Kupfer bestimmten die Verfasser elektrolytisch aus salpetersaurer oder schwefelsaurer Lösung, Brom und Ammoniak auf gewöhnliche Weise. Die Bestimmung der Essigsäure durch Destillation mit Phosphorsäure machte Schwierigkeiten, da bei der Destillation leicht etwas Bromwasserstoff und Phosphorsäure mit überging, die dann erst noch als Silbersalze bestimmt wurden, um von der Essigsäure in Abrechnung gebracht zu werden. Die Formel der Verbindung wurde so bestimmt als $Cu(NH_3)_2BrC_2H_3O_2$. Beim Zusammenbringen concentrirter Lösungen von Kupferchlorid, viel Essigsäure, einem Ueberschusse an Ammoniak und von Alkohol entsteht eine Verbindung in blauen Blättchen mit Perlglanz, welche an der Luft langsam Ammoniak und Wasser abgeben, eine Zersetzung, die sich durch Aenderung der Farbe kundgiebt. Wasser zersetzt dieselbe und nimmt etwas Kupfer gelöst auf. Die Verbindung hat die Zusammensetzung: $Cu(NH_3)_3ClC_2H_3O_2 + H_2O$. Nach Behandeln von Kupferchlorid mit einem grofsen Ammoniaküberschufs, Neutralisiren desselben mit Eisessig und Versetzen mit Alkohol entstehen beim Abdunsten desselben grofse, blaue Krystalle mit einem Stich ins Violette, welche sich in wenig Wasser unverändert auflösen, von mehr Wasser aber zersetzt werden. An der Luft zerfallen dieselben in ein blafsgrünes Pulver unter Abgabe von Wasser und Ammoniumacetat, im Exsiccator über Kalihydrat dagegen unter schneller Gewichtsabnahme in ein blafsviolettes Pulver, welches dann noch weiter langsam ohne Farbenänderung an Gewicht verliert und endlich nahezu, aber nicht vollständig, einfaches Cupriammmoniumacetochlorid darstellt (siehe voriges Referat). Die Zusammensetzung des Präparates haben die Verfasser zu: $[Cu(NH_3)_2ClC_2H_3O_2]_2 . 3NH_4C_2H_3O_2 + 7H_2O$ ermittelt. — Eine einigermafsen concentrirte Lösung von Cupribromid, welche aufserdem viel Ameisensäure und einen geringen Ueberschufs von Ammoniak enthält, giebt auf Zusatz von Alkohol tiefblaue Krystalle von der Zusammensetzung: $Cu(NH_3)_2BrCHO_2$. Diese Verbindung entspricht also vollkommen dem Acetat. — Beim Mischen von Cuprichloridlösung mit Ammoniak und Essigsäure beobachteten die Verfasser, wenn Kupferchlorid und Ammonacetat in nahezu äquivalenten Mengen vorhanden waren, namentlich bei Zusatz von Alkohol, die Bildung hellgrüner Krystalle, welche meist mit Salmiak verunreinigt, manchmal aber auch rein erhalten wurden. Die Zusammensetzung derselben ist: $CuCl_2 . 2CH_3COONH_4$. Wird eine Lösung von Kupferbromid und Ammoniak in Alkohol bis zur

Neutralisation mit concentrirter Bromwasserstoffsäure versetzt, so krystallisiren dunkel indigblaue Krystalle, welche schon an der Luft Ammoniak abgeben. Dieselben gehen bei 160° in ein olivengrünes Pulver der Formel $Cu(NH_3)_2Br_2$ über. Der blauen Verbindung geben die Verfasser nach ihren Analysen und wegen der Abgabe von $4NH_3$ die Formel $3[Cu(NH_3)_2Br_2].4NH_3$. Dieses wird durch Wasser in sich lösendes Salz der Formel $Cu(NH_3)_6Br_2$, Bromammonium und Kupferhydroxyd zersetzt. *Ltm.*

Paul Sabatier. Ueber das Kupferbromid [1]. — Wenn man die blafsblaue, verdünnte Lösung von Kupferbromid in der Kälte verdunstet, so wird sie nach und nach dunkelgrün und endlich rothbraun, von der Farbe des Jods. Dann krystallisiren schwarze, zerfliefsliche Krystalle des wasserfreien Bromids, $CuBr_2$, welche beim Erhitzen an der Luft zu einer schwarzen Flüssigkeit schmelzen unter Abgabe der Hälfte ihres Bromgehaltes, indem Kupferbromür und etwas Kupferoxybromid sich bilden. Beim Lösen derselben in Wasser von 12° werden 7,9 Cal. frei. Bei Winterkälte krystallisiren dagegen flaschengrüne Krystalle des Hydrates $CuBr_2 + 4H_2O$. Beim Auflösen derselben in Wasser werden 1,5 Cal. bei 7,5° gebunden. Der Verfasser berechnet für die Aufnahme von $4H_2O$ (im festen Zustande) durch $CuBr_2$ + 3,7 Cal., d. h. weniger als 1 Cal. für 1 Mol. H_2O. Er hat nun andererseits gezeigt, dafs alle Salze, die bei Bindung eines Moleküls Wasser weniger als 2 Cal. geben, in trockener Atmosphäre verwittern. In der That verwandelt sich das grüne wasserhaltige Salz im Exsiccator in das schwarze wasserfreie. Ja sogar beim Erhitzen der grünen Lösung wird dieselbe braun und undurchsichtig. In Alkohol löst sich das wasserfreie Bromid mit dunkel gelbbrauner Farbe. Bringt man eine minimale Menge des Bromids in concentrirte Bromwasserstoffsäure, so entsteht eine wundervolle purpurne Farbe. Die Reaction ist so scharf, dafs man, die Anwendung *concentrirter* Bromwasserstoffsäure vorausgesetzt, noch 1 Thl. Kupfer (gebunden an irgend welche Säure) in 30000 Thln. Wasser erkennen kann. Allerdings entsteht hier keine purpurne, sondern eine lila Farbe. Es ist zur Reaction nicht nöthig, freie HBr anzuwenden, man kann dieselbe durch KBr und H_3PO_4 ersetzen. Die Reaction wird nicht gestört durch Anwesenheit geringer Mengen von gefärbten Salzen. Dieselbe hat ihren Grund in der Bildung eines Bromhydrates des Kupferbromides. *Ltm.*

Paul Sabatier. Ueber ein Bromhydrat des Kupferbromids

[1] Compt. rend. **118**, 980—983; Bull. soc. chim. [3] **11**, 676—678.

und ein rothes Natriumkupferbromid[1]). — Die Lösungen von Kupferbromid in Bromwasserstoff besitzen eine intensive Purpurfarbe (siehe das vorhergehende Referat), welche sich beim Verdünnen mit Wasser in Braun und dann in Grünlich umwandelt. Bei sehr geringen Kupfermengen entsteht eine lila Farbe. Ebensolche purpurfarbene Lösungen bilden sich beim Mischen der concentrirten braunen Kupferbromidlösungen mit concentrirten Bromkalium-, -natrium-, -lithium- und -calciumlösungen. Die Absorptionsspectren dieser sind dieselben wie die der Bromhydratlösung. Beim Verdünnen verschwindet auch hier die intensive Farbe. Man könnte meinen, daſs diese starke Färbung durch Wasserentziehung aus dem wasserhaltigen Salze entstehe. Diese Annahme ist unrichtig, weil erstens die purpurne Farbe noch mit einer Bromwasserstoffsäure von dem Gehalte $HBr + 12$ bis $13\,H_2O$ auftritt, welche also durchaus nicht mehr wasserentziehend wirkt, dann, weil die Färbung bei 100° verschwindet und beim Erkalten wieder auftritt, und endlich, weil aus den purpurnen Lösungen von $CuBr_2$ mit $NaBr$ grüne Krystalle des wasserhaltigen Salzes $CuBr_2 + 4\,H_2O$ gewonnen werden können. Es handelt sich vielmehr um Doppelsalze des Kupferbromids mit Bromwasserstoff und den Brommetallen. Die erste Verbindung hat der Verfasser krystallinisch gewonnen durch Einleiten von Bromwasserstoff in die concentrirte braune Lösung von $CuBr_2$, wobei sich zunächst das anhydrische $CuBr_2$ in braunen Krystallen ausscheidet, welches aber bei längerem Einleiten des Gases wieder verschwindet. Endlich scheiden sich schwarze, sehr unbeständige Krystalle aus, deren Analyse den Verfasser ungefähr zur Formel $3\,CuBr_2 + 2\,HBr + 6\,H_2O$ führte. Derselbe möchte ihnen aber eher die Formel $CuBr_2 + HBr + 2\,H_2O$ in Analogie zur entsprechenden Chlorwasserstoffverbindung zuschreiben. Mit einigen Schwierigkeiten hat er das zerflieſsliche Doppelsalz der Formel $CuBr_2 + KBr$ erhalten, welches beim Erhitzen sich unter Bromabgabe zersetzt. Das zersetzte Salz giebt mit Wasser Kupferbromür und Bromkalium in Analogie zu dem entsprechenden chlorhaltigen Doppelsalze. *Ltm.*

Paul Sabatier. Absorptionsspectren des Kupferbromids[2]). — Der Verfasser hat die Absorptionsspectren der verschieden concentrirten Lösungen des Kupferbromids, welche sich in ihrer Farbe unterscheiden (siehe die vorhergehenden Referate), untersucht

[1]) Compt. rend. **118**, 1260—1263; Bull. soc. chim. [3] **11**, 681—683. — [2]) Compt. rend. **118**, 1042—1045; Bull. soc. chim. [3] **11**, 678—679.

unter Anwendung eines Spectrometers von Crova und von Auerbrennern als Lichtquelle, deren Intensität durch besondere Blendenvorrichtung (oeil-de-chat) geregelt werden konnte. Die verdünnten blauen Lösungen, z. B. $CuBr_2$ in 8 Litern, geben eine einigermafsen ausgesprochene Absorption in Roth. Dieselbe nimmt dann rasch ab und wird sehr schwach vom Grün an. Beim Erhitzen dieser Lösungen nähert sich das Absorptionsspectrum dem der concentrirteren grünen Lösungen. Diese grünen Lösungen (275 g $CuBr_2$ im Liter) absorbiren sehr stark im Roth, die Absorption erreicht ein Minimum bei $\lambda = 555\,\mu\mu$, dann steigt dieselbe stark beim Blau und Indigo. Die stark concentrirten braunen Lösungen (600 bis 1000 g $CuBr_2$ im Liter) sind so opak, dafs sie der Verfasser nur in einer Schicht, deren Dicke weniger als 1 mm betrug, untersuchen konnte. Hier liegt das Minimum der Absorption bei $\lambda = 640\,\mu\mu$. Dieselbe steigt sehr schnell nach der Seite des Grün. Die alkoholischen Lösungen des wasserfreien Bromids zeigen dieselben Absorptionsverhältnisse wie die concentrirtesten wässerigen Lösungen. Die zur Berechnung des reciproken Absorptionscoëfficienten (coëfficient de transmission) α angewendete Formel war: $log\,\alpha = \frac{n\,(log\,m - 2)}{e}$, wo n die Anzahl Liter, in der $^1/_{100}$ Molekulargewicht $CuBr_2$, also 0,634 g enthalten ist, m das Verhältnifs (für 100) des durchgelassenen Lichtes und e die Dicke der Schicht bedeutet. *Ltm.*

Paul Sabatier. Absorptionsspectren der Lösungen von Kupferbromid in Bromwasserstoff[1]). — Im Vergleiche zu den Lösungen von Kupferbromid in Wasser und Alkohol (siehe das vorhergehende Referat) sind die in concentrirter Bromwasserstoffsäure von gleichem Kupfergehalte beinahe undurchsichtig. Zur Prüfung der Absorptionsspectren mufste der Verfasser entweder sehr dünne Schichten oder Lösungen von ganz geringem Kupfergehalte anwenden. Er machte dabei die Beobachtung, dafs solche Lösungen in Bromwasserstoff sich zersetzen unter Freiwerden von Brom und zwar um so energischer, je mehr Kupfer in denselben enthalten ist, auch wenn das Licht zu denselben keinen Zutritt hat. Es hat diese Zersetzung wahrscheinlich ihren Grund in der Oxydation des Bromwasserstoffs durch Mithülfe des Metallbromides; denn in der That wird auch das Lichtabsorptionsvermögen der Flüssigkeit geringer. Die Absorption des Lichtes durch das Bromhydrat des Kupfers ist am schwächsten im Roth,

---

[1]) Compt. rend. **118**, 1144—1146; Bull. soc. chim. [3] **11**, 679.

nimmt dann schnell zu, erreicht bei $\lambda = 503\,\mu\mu$ ein Maximum und nimmt dann wieder ab. *Ltm.*

K. Höpfner. Darstellung von Kupferoxydul [1]). — Gemahlene schwefelkupferhaltige Erze und Hüttenproducte werden mit einer warmen Lösung von Kupferchlorid in Kochsalz ausgelaugt. Die erhaltene Kupferchlorürlösung wird von den Rückständen getrennt und darauf von Silber, Wismuth, Eisen, Arsen, Antimon, Blei u. s. w. durch Zusatz von Kupferoxydul oder aber durch Alkalien, alkalische Erden gereinigt, worauf die nunmehr reine Kupferchlorürlösung getheilt wird. Die eine Portion wird durch Zusatz von Alkalien oder deren Carbonaten von Kupfer befreit, die andere durch Einwirkung von Säuren unter dem Einflufs der atmosphärischen Luft wieder in Kupferchloridlauge umgewandelt, um von Neuem zur Erzlaugerei verwendet zu werden. *Op.*

Athanasesco. Untersuchungen über basische Nitrate [2]). — Verfasser hat, um basische Nitrate des Kupfers zu erhalten, folgenden, von ihm früher an den Sulfaten geprüften Weg eingeschlagen. Er kocht zu diesem Zwecke zuerst eine neutrale concentrirte Kupfernitratlösung mit einem Ueberschufs von gefälltem Kupfercarbonat, indem er von Zeit zu Zeit das verdampfende Wasser ersetzt. Nach zwei- bis dreistündigem Kochen filtrirt er die siedende Flüssigkeit und erhitzt sie hierauf in verschlossenen Röhren einige Stunden. Eine Krystallisation erzielt man nur dann, wenn man beim Erhitzen die Temperatur 300° erreicht oder auch wohl ein wenig überschreitet. Man gewinnt so schöne Krystalle, die eine Länge von 3 mm erreichen können und von smaragdgrüner Farbe sind. Dieselben sind unlöslich in Wasser, leicht löslich in Säuren, verlieren gegen 160° ihr Wasser und bei 175° ihre Salpetersäure. Die Formel für dieses basische Kupfernitrat ist: $(NO_3)_2Cu$, $3\,CuO$, $3\,H_2O$. Das Salz ist identisch mit der von Gerhardt beschriebenen Verbindung. *Tr.*

A. Arzruni und E. Schütz. Krystallisirte Verbindungen, gebildet beim Deaconprocefs [3]). — Der Deaconprocefs besteht darin, dafs Chlor durch Ueberleiten von mit Luft gemischtem, erhitztem Chlorwasserstoff über mit Kupfersalzen getränkte poröse Thonkugeln bei 500° erzeugt wird. Nach einiger Zeit werden die Thonkugeln unwirksam und werden ausgewechselt. Die verbrauchten zeigen sich sehr oft mit Krystallen bedeckt, die sich zusammen mit den Kupfersalzen aus den Verunreinigungen der

---

[1]) D. R.-P. Nr. 73 179. — [2]) Bull. soc. chim. [3] **11**, 1112—1114. — [3]) Zeitschr. Kryst. **23**, 529—535.

rohen Salzsäure, Eisenchlorid und Arsenchlorür, bilden. Es ist den Verfassern möglich gewesen, vier verschiedene Substanzen analytisch und krystallographisch zu untersuchen. Zunächst hat sich oft feinschuppiger Eisenglanz abgelagert, dann folgt eine schwarze, in dünnen Schichten rothbraun durchscheinende Substanz, welche triklin krystallisirt, und der die Zusammensetzung $Cu(Fe_2)_2As_4O_{17}$ oder CuO, $2\,Fe_2O_3$, $2\,As_2O_5$ zugeschrieben wird. Ferner haben die Verfasser einen, in schön rothbraunen, monoklinen Krystallen abgelagerten Körper mit der Zusammensetzung $Fe_2(AsO_3)_2$ gefunden. Am seltensten hatte sich endlich die Verbindung $Fe_2(AsO_3)_2 . 10\,H_2O$ in farblosen, dünnen, rhombischen Tafeln gebildet. Erklärt wird die Bildung dieser Körper so, daſs zunächst durch die vorhandene Luft bei hoher Temperatur hochoxydirte Substanzen entstehen, während später die Oxydation nicht mehr so hoch steigt und endlich bei stärker fallender Temperatur sich auch das Wasser an der Bildung der Körper betheiligt. *Ltm.*

Quecksilber.

F. Janda. Verhüttung der Zinnobererze[1]). — Der Gehalt der Quecksilbererze an Bitumen und anderen organischen Bestandtheilen ist bei der pyrometallurgischen Verarbeitung derselben besonders wichtig wegen der Stuppbildung, die dieselben verursachen. Der Bitumengehalt wird durch die Gewichtsabnahme des Erzes nach dem Ausziehen desselben mit Terpentinöl bestimmt. Das Bitumen ist ein kohlenstoffreiches, etwas stickstoffhaltiges Gemenge. Dasselbe giebt bei der trockenen Destillation zwei Drittel an flüchtigen Substanzen ab, während ein Drittel als fester kohlenstoffreicher Rückstand bleibt. Die Verhüttung ist eine oxydirende Röstung mit Destillation, sie geschieht in Idria in Schüttröstöfen, in Fortschaufelungsöfen, beide mit directer Heizung durch Scheitholz, endlich in Schachtöfen mit Holzkohle. Bei der Verhüttung im Schachtofen entsteht: 1. Quecksilber, 2. Stupp aus dem Mineral und dem Brennmaterial, 3. Rauchgase, 4. Rauchgaswasser und 5. Brennrückstände. *Die Stupp* enthält bis zu 71,38 Proc. Hg und zwar 65 Proc. in freiem Zustande, den übrigen Theil meist an Schwefel und in geringem Maſse an einige Säuren gebunden. Als Kohlenwasserstoffe sind Fluoranthen ($C_{15}H_{10}$), Phenanthren, Pyren und Chrysen vorhanden. Gepreſste Stupp enthält nur 18 Proc. Quecksilber, von denen 14 Proc. im freien Zustande

[1]) Oesterr. Zeitschr. Berg- u. Hüttenw. 42, 267—271, 284—286, 297—299.

zugegen sind. Auch in der Flugasche ist noch 1 Proc. Hg und zwar ungefähr ein Drittel davon als metallisches enthalten. *Das Rauchgas* enthält durch Verbrennung gasförmiger Kohlenwasserstoffe, nämlich Methan und Aethylen, wesentlich Kohlensäure, Kohlenoxyd, Wasserdampf und Stickstoff, endlich schweflige Säure und ganz wenig Schwefelwasserstoff. *Das Rauchgaswasser* reagirt stark sauer, riecht intensiv nach Schwefeldioxyd und scheidet nach langer Zeit etwas Schwefel ab. Es enthält Quecksilber in Form von Oxydulsalzen, Cyan ist nicht nachzuweisen. Dagegen ist ziemlich viel Eisen und verschiedene Kohlenwasserstoffe in ihm enthalten. Das Condenswasser aus Schüttröstöfen oder Fortschaufelungsöfen hat im Gegensatz zu dem eben besprochenen Cyan aufgenommen, auch ist Kreosot, stammend aus dem zur Röstung dienenden Holze, nachzuweisen. — Der Verfasser führt nunmehr einige Daten über die Verflüchtigung und Verbrennung des Zinnobers an. Bei 350° verflüchtigt sich derselbe leicht und verbrennt, wenn genügend atmosphärische Luft zugegen ist, zu Hg und SO_2. Zur vollkommenen Verflüchtigung des Zinnobers ist schwache Rothgluth nöthig, dieselbe geschieht bei dichtem Erze langsamer als bei porösem. Der Verfasser führt dann Formeln über die Abfuhr der Wärme in den Condensatoren an, deren Wiedergabe zu weit führen würde. Endlich spricht er sich noch über die Verdichtung des Quecksilbers aus. Dasselbe fliefst bei der Condensation leicht zusammen, wenn dasselbe rein ist. Bei der Verhüttung ist es aber mit fettigem Russe vermischt und bleibt so äufserst fein vertheilt. Ist der Rufs dagegen nicht fettig, so läfst sich auch hier leichter eine Vereinigung des Quecksilbers erzielen. Reines Quecksilber siedet rasch bei 360° und condensirt sich sehr leicht und schnell. Unreines siedet dagegen höher und viel langsamer, als das reine. — Die Verflüchtigung des Quecksilbers aus dem Erze geschieht zum Theil als Zinnober, zum Theil als Metall. Quecksilber ist in allen Theilen der Condensationsvorrichtungen bis in die Esse hinein zu finden. Durch die sich bei der Röstung bildende schweflige Säure werden im Verein mit Wasser auch Quecksilbersulfat und -sulfit gebildet, welche im Condenswasser sich wiederfinden. Möglichst gebunden wird diese Säure aber durch Zusatz von Kalkstein, so dafs durch starken Verbrauch des letzteren ein Entweichen des Schwefeldioxydes aus der Esse möglichst vermieden wird. Die Bildung von Ammoniak und Cyanwasserstoff wird durch den Stickstoffgehalt des Bitumens und des Brennmateriales, endlich auch der Luft bewirkt; dafs in den Rauchgasen der Schachtöfen kein Cyanwasserstoff auftritt,

hat sicher in der dort herrschenden sehr hohen Temperatur, bei welcher durch den Sauerstoff der Luft derselbe zersetzt wird, seinen Grund. Das in dem Condenswasser nachzuweisende Chlor entstammt sicher dem Brennmateriale. Die *Brennrückstände* endlich enthalten nur dann sehr wenig Quecksilber, wenn die Erzposten einen bedeutenden Bitumengehalt besitzen. In diesem Falle mufs auch zur Verflüchtigung des Metalles eine höhere Temperatur angewendet werden, als wenn das Erz bitumenarm ist. *Ltm.*

Karl Mitter. Ueber das alte und moderne Quecksilberverhüttungswesen in Idria [1]). — Die Abhandlung enthält einen Auszug eines Vortrages, der auf dem Klagenfurter Bergmannstage gehalten wurde. Es behandelt derselbe die geschichtliche Entwickelung der Quecksilbergewinnung. Zuerst wurde das Metall aus dem Zinnobererze in mit abwechselnden Holzlagen versehenen, mit Erde bedeckten Haufen ausgebrannt; dann in über einander gestülpten Töpfen zwischen Holzhaufen. Dann geschah die Gewinnung in eisernen Retorten. Endlich construirte man Oefen, welche eine fortgesetzte Verbesserung erfuhren, bis in heutiger Zeit die durch Exeli, Čermak und Novák construirten Schachtöfen mit Steinzeugcondensator die älteren Systeme verdrängt haben. In diesen wird die Stupp mit Thonmehl gemischt und in Ziegelform geprefst mit Holzkohle gebrannt. Endlich sind noch geeignete Pressen für Gewinnung des Quecksilbers aus der Stupp construirt worden. *Ltm.*

A. Hilger und Ed. v. Raumer. Ueber den Quecksilbergehalt der Luft in Spiegelbeleganstalten [2]). — Die Verfasser haben den Quecksilbergehalt der Luft so bestimmt, dafs sie dieselbe nach sorgfältiger Befreiung von Staub mit Hülfe eines Asbeströhrchens durch zwei mit Blattgold gefüllte Röhrchen saugten und dann durch Salpetersäure, Natronlauge und endlich zur Messung des Volumens durch eine Gasuhr treten liefsen. Es zeigte sich hierbei, dafs meist das zweite Goldblattröhrchen keine Gewichtszunahme aufwies, und dafs auch die in den Belegsälen überhaupt als *Gas* vorhandene Quecksilbermenge sehr klein ist, so dafs die von den Arbeitern eingeathmete Quecksilbergasmenge als verschwindend bezeichnet werden mufs; sie beträgt nämlich für das Jahr 0,360 g Hg, während in der Medicin als gröfste Tagesdosis 0,0738 g Hg angenommen wird. Die Menge des *mechanisch verschleuderten* Quecksilbers ist dagegen bedeutend gröfser, sie

---

[1]) Berg- u. Hüttenm. Zeitg. **53**, 144—145. — [2]) Forschungsber. über Lebensm. **1**, 32—37; Ref.: Chem. Centr. **65**, I, 291.

beträgt z. B. an den Belegtischen in Mundhöhe pro Tag und Quadratmeter 0,099 g. Die Methode der Bestimmung des Quecksilbers durch Goldblättchen haben die Verfasser im Gegensatze zu Kunkel als völlig exact befunden. *Ltm.*

K. A. H. Mörner. Verdampfen von Quecksilber in den Wohnräumen[1]). — In Zimmern, in denen die Luft mit Sublimat desinficirt worden war, konnte der Verfasser durch Goldblättchen in der Tapete, dem Fufsboden u. s. w. Quecksilber nachweisen. Ebenso verhielten sich manche nicht desinficirte Tapeten, welche also als quecksilberhaltig anzusehen waren. Die solche Zimmer bewohnenden Personen litten nur an einer gewissen Beeinflussung des Wohlbefindens, ein dauernder Schaden entstand nicht. Es konnte im Harn derselben Quecksilber nachgewiesen werden. Doch ist die Mahnung berechtigt, besser die Desinfection von Wohnräumen nicht mit Sublimat vorzunehmen. *Ltm.*

H. Arctowski. Mittheilungen über Löslichkeitsverhältnisse. I. Mittheilung: Ueber die Löslichkeit der Quecksilbersalze in Schwefelkohlenstoff[2]). — Verfasser hat seine früheren Versuche[3]) fortgesetzt und die Löslichkeit von Quecksilberhalogeniden zwischen — 76 bis + 29° bestimmt. Als Löslichkeit betrachtet Verfasser den von Etard angegebenen Ausdruck: $\frac{\text{Salz}}{\text{Salz} + \text{Flüssigkeit}}$. Die erhaltenen Resultate sind auch graphisch wiedergegeben. Da die geradlinigen Curven einige Knicke erkennen lassen, glaubt Verfasser annehmen zu dürfen, dafs bei der Auflösung eine Verbindung des gelösten Körpers mit dem Lösungsmittel (analog den Hydraten) stattfände. *Mr.*

Edward Divers. Die Fabrikation von Calomel in Japan[4]). — Nach einer Besprechung der Geschichte und der Literatur der Calomelfabrikation in Japan beschreibt der Verfasser an der Hand von Abbildungen der hierzu verwendeten Apparate diese Fabrikation selbst. Das japanische Calomel (Keifun genannt) ist weifs oder schwach gelb und frei von Sublimat und metallischem Quecksilber. Zur Darstellung desselben dient Quecksilber, welches aus Europa bezogen wird, ferner ein rother Thon, welcher aus Quarz, Kaolin, Ferrioxyd, an Kieselsäure gebunden, und ein wenig Biotit besteht; als chlorlieferndes Mittel wird Seesalz oder Soole (bittern) verwendet, doch wird wohl nur das in diesen enthaltene

---

[1]) Chemikerzeit. 18, 276. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. 6, 260—267. — [3]) Daselbst, S. 255; Belg. Acad. Bull. 27, 372—382. — [4]) Chem. Soc. Ind. J. 13, 108—111.

Magnesiumchlorid und nicht das Kochsalz unter Mitwirkung des Luftsauerstoffs, welcher reichlich Zutritt hat, chlorirend wirken. Das Calomel wird in einem sehr einfachen thönernen Ofen mit Hülfe von Holzfeuerung aus eisernen Töpfen, die bis auf einen Cylinder im Inneren, in welchem sich das Reactionsgemisch befindet, mit dem rothen Thon gefüllt sind, direct in übergestülpte unglasirte Thonkappen sublimirt, aus welchen es durch Abklopfen entfernt wird. Der chemische Procefs spielt sich nach der Gleichung ab: $4 Hg + 4 HCl + O_2 = 4 HgCl + 2 H_2O$. *Ltm.*

Walter Harris und Victor Meyer. Ueber den Molekularzustand des Calomeldampfes [1]. — Die Verfasser gehen zunächst auf die Geschichte der Dampfdichtebestimmung von Calomel ein. Die Dichte wurde stets der einfachen Formel HgCl entsprechend zu 8,2 gefunden. Später wurde aber bei Verdampfung von Calomel das Auftreten von Quecksilberdampf bemerkt. Dies konnten die Verfasser ebenfalls durch momentanes Eintauchen eines Goldblättchens in den Dampf bestätigen. Sie führten weiter Dampfdichtebestimmungen nach der Luftverdrängungsmethode in Schwefel- oder Phosphorpentasulfiddampf aus, und zwar sowohl von Calomel als einem molekularen Gemisch von Sublimat und Quecksilber, und fanden in beiden Fällen die Dichte 8,2. Bei letzterem Versuche hatte sich stets nach dem Abkühlen Calomel gebildet. Zum Nachweise der Dissociation des Calomeldampfes wendeten die Verfasser einmal den Versuch: Calomel in einem porösen Thoncylinder verdampfen zu lassen, an und fanden aufserhalb desselben eine ganz beträchtliche Menge von Quecksilber abgeschieden. Dann brachten sie ein vorher erhitztes Stück von Aetzkali in den Calomeldampf und konnten hier nur die Bildung von Quecksilberoxyd, nicht aber von Oxydul beobachten. Da sich nun das Quecksilberoxydul bei der angewendeten Temperatur nur langsam in Oxyd und Metall zersetzt, wie durch besondere Versuche nachgewiesen wurde, so mufs das Oxyd primär aus vorhandenem Sublimat entstanden sein. Nach diesen chemischen Versuchen können somit die Dampfdichtebestimmungen nicht zum Beweise der Formel HgCl herangezogen werden, und es mufs für Calomel, da Verbindungen einwerthigen Quecksilbers sonst nicht beobachtet worden sind, die Formel Hg_2Cl_2 angenommen werden eine Formel, die für die Dissociation folgende Gleichung giebt: $Hg_2Cl_2 = HgCl_2 + Hg$. *Ltm.*

M. Fileti. Ueber das Molekulargewicht des Quecksilber-

---

[1]) Ber. 27, 1482—1489.

chlorürs[1]). — Im Gegensatze zu Harris und V. Meyer, welche aus ihren Versuchen (siehe vorhergehendes Referat) auf die Formel Hg_2Cl_2 schliefsen, giebt der Verfasser dem Calomel die Formel HgCl und zwar weil Calomel eine so geringe latente Verdampfungswärme besitzt, also die Dissociation desselben eine ganz begrenzte ist, und in Folge dessen für Hg_2Cl_2 die Dampfdichte viel näher an 16,28 als an 8,16 liegen müfste, was nicht der Fall ist. Fileti hat nun Calomel in Quecksilberchloriddampf verdampft und hier erstens keine Amalgamation von Gold wahrnehmen können, ein Befund, der zeigt, dafs hierbei Calomel nicht dissociirt wird; und zweitens die Dampfdichte in dieser Atmosphäre beim Siedepunkt des Quecksilbers zu 8,01 und 8,30 gefunden, während die Theorie 8,14 verlangt. *Ltm.*

Victor Meyer. Der Molekularzustand des Calomeldampfes[2]). — Fileti[3]) schreibt im Gegensatze zum Verfasser (siehe vorhergehendes Referat) dem Dampfe von Calomel die der Formel HgCl entsprechende Dichte zu und zwar weil dasselbe auch in einer sublimathaltigen Luft diese Dichte zeigt, und weil dasselbe, wenn es zugleich mit Sublimat verdampft, gekühltes Gold nicht zu amalgamiren vermag. Der Verfasser tritt dieser Ansicht nicht bei und zwar erstens, weil die von Fileti bei Gegenwart von wenig Sublimatdampf gefundene Dichte des Calomels nur beweist, dafs auch etwas Sublimat die Zersetzung des Calomels in Quecksilber und Sublimat nicht aufzuheben vermag. Dem zweiten Versuche Fileti's, dafs ein Gemisch von Calomel und Sublimat gekühltes Gold nicht amalgamirt, hat der Verfasser dadurch seine Beweiskraft genommen, dafs er experimentell nachgewiesen hat, dafs auch ein Gemisch von metallischem Quecksilber mit der dreifachen Menge Sublimat nicht im Stande ist, diese Amalgamirung zu bewirken, während z. B. ein Gemisch von Quecksilber mit viel Salmiak dies sehr energisch thut. *Ltm.*

O. Schweifsinger. Verhalten von Jodoform zu Calomel[4]). — Läfst man Jodoform und Quecksilberchlorür innig gemischt längere Zeit stehen, so wandelt sich das Gemisch in eine rothe Masse um, in der weder HgCl noch CHJ_3 mehr zu erkennen sind. Es ist eine vollständige Umwandlung in Quecksilberjodid und Chloroform eingetreten. *Ltm.*

H. Arctowski. Untersuchungen über die Flüchtigkeit des

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 50, 222—223. — [2]) Ber. 27, 3143—3145. — [3]) JB. f. 1881, S. 6. — [4]) Pharm. Centr.-H. 35, 455; Ref.: Chem. Centr. 65, II, 562.

Quecksilberchlorids [1]). — Der Verfasser hat zunächst durch Versuche die Flüchtigkeit des Sublimats auch bei gewöhnlicher Temperatur nachgewiesen. Zu dem Zwecke hat er eine von kaltem Wasser durchströmte, gebogene Röhre in eine Flasche gebracht, welche am Boden einige Sublimatkrystalle enthielt. Bei einer Temperatur von 19° konnte er nach einiger Zeit kleine Kryställchen an der kalten Röhre wahrnehmen. Auch quantitativ hat er diesen Vorgang verfolgt, indem er Quecksilberchlorid und -bromid in kleine Schälchen brachte, welche in einem von einem constanten Luftstrome durchflossenen Raume sich befanden, und Gewichtsabnahme nach einer bestimmten Zeit feststellte. Weitere Ueberlegungen und Versuche haben dann den Verfasser zu dem Resultate geführt, dafs eine Temperaturgrenze der Flüchtigkeit praktisch wohl existirt, theoretisch dieselbe aber erst beim absoluten Nullpunkte liegt. Daher ist auch eine directe Messung der Dampfspannung des Quecksilberchlorids bei gewöhnlicher Temperatur unmöglich. Der Verfasser hat deshalb, anfangend von einer Temperatur von ungefähr 60°, die Gewichtsabnahme einer Menge von Quecksilberchlorid mit einer bestimmten Salzoberfläche in einer gegebenen Zeit und unter sonst gleichen Bedingungen bestimmt, und die verdampfte Menge als Function der Temperatur gemessen. Er hat hierzu einen Apparat verwendet, bei welchem ein constanter Luftstrom den Raum durchstreicht, in dem aus einer kleinen Schale das Sublimat verdampft. Dieser Raum wird umspült von den Dämpfen einer unter dem Apparate siedenden Flüssigkeit, welche oberhalb des Apparates durch Kühler verdichtet werden. Durch diese Versuche hat der Verfasser, indem er als Abscissen die Temperaturen, als Ordinaten die Gewichtsverluste eintrug, eine Curve erhalten, welche sich asymptotisch der Temperaturaxe nähert: es ist dies die Curve der Sublimationsspannungen. *Ltm.*

C. E. Linebarger. Eine isotherme Curve für die Löslichkeit von Quecksilber- und Natriumchlorid in Essigäther [2]). — Der Verfasser untersuchte zunächst die Löslichkeit beider Salze für sich in Essigäther und fand, dafs bei 40° an Quecksilberchlorid 16 Mol. von 100 Mol. Lösungsmittel aufgenommen werden, und dafs die Löslichkeit mit der Temperatur nicht sehr stark schwankt. Bei 40° nehmen 100 Mol. Essigäther nur 0,037 Mol. Chlornatrium auf. Anders wird das Verhälnifs bei gleichzeitiger Anwesenheit

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 7, 167—175. — [2]) Amer. Chem. J. 16, 214—216.

beider Salze. Es bildet sich das Doppelsalz $(HgCl_2)_2 . NaCl$, wenn beide im Ueberschusse vorhanden sind, indem 100 Mol. Lösungsmittel 40 Mol. $HgCl_2$ und 20 Mol. $NaCl$ aufnehmen. Um das Verhältnifs beider Salze bei veränderten Bedingungen, aber derselben Temperatur, zu studiren, hat der Verfasser $NaCl$ nicht vermehrt, wohl aber nach und nach das Lösungsmittel, und hat stets für einen Ueberschufs an $HgCl_2$ gesorgt. Die Lösungen enthalten bei 40° in 100 Mol. Essigäther:

ol. $HgCl_2$	40,0	38,1	36,0	34,9	34,8	32,1	28,0	22,8	18,0	16,4	14,1	13,2	12,4	12,0	12,2	12,9
ol. $NaCl$	20,0	19,6	19,2	18,5	18,3	13,8	9,1	7,0	5,1	4,3	3,8	2,9	2,3	1,6	1,3	0,8

Ltm.

Léo Vignon. Ueber die Beständigkeit verdünnter Lösungen von Sublimat[1]). — Der Verfasser hat durch Versuche dargethan, dafs Quecksilberchlorid, welches 60 Stunden auf 80° erhitzt worden ist, 4 Proc. an Gewicht verliert, und dafs der Rückstand reines $HgCl_2$ ist. Er hat ferner gezeigt, dafs stark verdünnte Sublimatlösungen beim Eindampfen im Vacuum reines $HgCl_2$ hinterlassen, und dafs dieselben, wenn sie mit ammoniak- und staubfreier Luft in Berührung sind, sich nicht verändern. An freier Luft dagegen verändern sich die Lösungen so, dafs der Gehalt an reinem Quecksilberchlorid abnimmt. Der Grund davon liegt in der Einwirkung von Ammoniak und Staub der Luft und des Alkaligehaltes des Glases oder des zur Lösung verwendeten Wassers. Besondere Versuche, bei denen der Verfasser auf 1 Mol. $HgCl_2$ $^1/_{10}$ Mol. Natronlauge, Na_2CO_3 und Ammoniak einwirken liefs, haben ergeben, dafs die niedergeschlagene Quecksilbermenge immer gröfser als die berechnete ist und mit der Zeit zunimmt, dafs aber die Schnelligkeit der Ausfällung und die Art und das Aussehen des Niederschlages sehr schwankt. *Ltm.*

Léo Vignon. Ueber die Beständigkeit verdünnter Lösungen von Sublimat[2]). — Die Veränderung von Sublimatlösungen ist alkalischen Substanzen, welche aus dem zur Lösung angewendeten Wasser, der Luft und dem die Lösung einschliefsenden Glase stammen, zuzuschreiben (vergleiche vorhergehendes Referat). Durch die Gegenwart von Salzsäure (welche die Alkalien neutralisirt) und Alkalichloriden wird die Beständigkeit der Sublimatlösungen bedeutend erhöht, und zwar hat der Verfasser diese Wirkung zahlenmäfsig untersucht. Er hat dabei gefunden, dafs Chlornatrium eine Sublimatlösung vor der Einwirkung von Ammoniak sehr wenig schützt, dafs dies aber Chlorammonium ziemlich

[1]) Compt. rend. **118**, 1099—1101. — [2]) J. Pharm. Chim. **30**, 111—114.

ausgiebig thut: So sind z. B. 25 ccm einer Ammoniaklösung, von der 10 ccm genügen, um 100 ccm einer Sublimatlösung 1:1000 vollkommen zu fällen, nöthig, um in 100 ccm Sublimatlösung, welche 5 g NH_4Cl enthält, gerade den Anfang eines Niederschlages zu geben, während in derselben Lösung, welche nicht NH_4Cl enthält, schon 1,2 ccm Ammoniaklösung diese Wirkung hervorbringen. Vor der Einwirkung von $NaOH$ dagegen schützt (wenn auch wenig) Chlornatrium, während dies Chlorammonium nicht thut. Dasselbe ist der Fall bei Einwirkung von Natriumcarbonat auf Sublimatlösungen, während ebenso Chlorammonium wie Chlornatrium vor der Einwirkung von Albuminlösungen (10:100) schützen. Ein Zusatz von Salzsäure schützt gleichmäſsig gegen alle Einflüsse. Für medicinische Zwecke ist es demnach vortheilhaft, der Sublimatlösung 1:1000 entweder Chlornatrium und Chlorammonium oder Salzsäure zuzusetzen. *Ltm.*

Tanret. Ueber die Luftbeständigkeit von Lösungen 1:1000 des Quecksilberchlorids[1]. — Léo Vignon hat angegeben (vergleiche die beiden vorhergehenden Referate), daſs sich Lösungen des Quecksilberchlorids 1:1000 an der Luft verändern unter Ausscheidung eines weiſsen Niederschlages. Der Verfasser hat diesen Befund unter gewöhnlichen Umständen nicht bestätigen können. Nur bei Gegenwart von Ammoniak in der Luft bildet sich nach und nach ein weiſser Niederschlag des Quecksilberchloramids. *Ltm.*

E. Burcker. Ueber die Beständigkeit wässeriger Lösungen von Quecksilberchlorid[2]. — Der Verfasser hat einmal Lösungen von Sublimat 1:1000 in Quellwasser, dann in destillirtem Wasser und zwar unter drei Bedingungen: in offenem Gefäſse am Lichte, in geschlossenem am Lichte, in geschlossenem in der Dunkelheit untersucht und gefunden, daſs bei Anwendung von Quellwasser, namentlich im offenen Gefäſse, aber auch in dem am Lichte befindlichen geschlossenen (in bedeutend geringerer Menge allerdings) ein braunrother Niederschlag, welcher auſser Quecksilber und Chlor noch Ammoniak und organische Bestandtheile enthielt, unter Verminderung des $HgCl_2$-Gehaltes der Lösung sich gebildet hatte, während in den übrigen Fällen keine Veränderung der Lösung zu bemerken war. Der Grund der Veränderung liegt in der Einwirkung von Luft und Licht bei Gegenwart der mineralischen und organischen Bestandtheile des Wassers auf das Quecksilberchlorid. Die Einwirkung hört auf, wenn man die Lösung von

[1]) J. Pharm. Chim. **29**, 63—64. — [2]) Compt. rend. **118**, 1345—1347; J. Pharm. Chim. **30**, 57—60.

Luft und Licht abschliefst (vergleiche im Uebrigen die vorhergehenden Referate). *Ltm.*

Achille Sclavo und Camillo Mannelli. Ueber die Ursachen, welche bei der Desinfection das Verschwinden des Quecksilbers aus den Sublimatlösungen zur Folge haben [1]). — Quecksilber wird von Stoffen mit animalischer Faser (Wolle, Seide) leichter als von pflanzlicher Faser (Baumwolle) aus Sublimatlösungen, gleichviel ob dieselben Salzsäure oder Kochsalz enthalten, aufgenommen. Es ist deshalb nöthig, bei Desinfectionen, namentlich von Wolle oder Seide, die Sublimatlösungen öfters zu erneuern. Zur Desinfection von Betten oder Kleidungsstücken ist unter erhöhtem Druck ausströmender Wasserdampf der Sublimatlösung vorzuziehen. *Ltm.*

François. Das auf nassem Wege dargestellte krystallisirte Mercurojodid [2]). — Das durch Sublimation gewonnene krystallisirte Mercurojodid enthält immer freies Quecksilber, welches mühsam durch Waschen mit verdünnter Salpetersäure entfernt werden mufs. Der Verfasser hat nun auf folgendem Wege reines krystallisirtes Mercurojodid erhalten: Erhitzt man 50 g Mercurijodid mit 100 g Anilin und 200 g Alkohol bis zur vollkommenen Lösung, so scheidet diese grofse Krystalle des Diphenylmercuridiammoniumjodids ab. Die Mutterlauge läfst dann auf Zusatz von 350 g Aether des Handels schöne gelbe Krystalle des Mercurojodids nach längerer Zeit auskrystallisiren, welche mit heifsem Alkohol und dann mit Aether gewaschen werden können. Die Mutterlauge giebt auf erneuten Zusatz von Aether eine neue Menge dieses Körpers. Derselbe wird durch Ammoniak geschwärzt. Durch Jodkalium wird er unter Abscheidung von metallischem Quecksilber zersetzt. Die Bildung des Mercurojodids ist nur auf den Gehalt des Aethers an Aldehyd zurückzuführen, da reiner Aether diese Bildung nicht veranlafst. Der angewandte Aether färbte nämlich Fuchsinschwefligsäure, der nach der Ausscheidung des Mercurojodids durch Destillation wiedergewonnene Aether zeigte dagegen diese Aldehydreaction nicht mehr. *Ltm.*

Berthelot. Ueber die Sublimation des rothen und gelben Quecksilberjodids [3]). — Das rothe Quecksilberjodid ist bei gewöhnlicher Temperatur beständig und geht beim Erhitzen in das gelbe über. Beim Abkühlen verwandelt sich das letztere wieder in das rothe, namentlich wenn die geringsten Spuren des rothen

---

[1]) Hyg. Rundsch. 5, 71—80; Ref.: Chem. Centr. 66, I, 348. — [2]) J. Pharm. Chim. 29, 67—70. — [3]) Daselbst, S. 70—71.

Jodids hinzugebracht werden, unter Freiwerden von + 3,0 Cal. für HgJ_2 = 354 g. Beide Jodide können auch bei gewöhnlicher Temperatur gewonnen werden: Das rothe durch Fällung, das gelbe aus der Lösung in Alkohol durch Wasser oder Abkühlung der Lösung. Frankenheim hatte, da er durch Sublimation zwischen Glasplatten sowohl rothes als gelbes Jodid erhalten hatte, angenommen, dafs beide Arten auch im Dampfzustande vorhanden seien. Der Verfasser weist diese Ansicht zurück, da im Sublimat die rothen Krystalle sehr wohl erst secundär aus dem gelben Jodid, z. B. durch Verstäuben ganz geringer Mengen rothen Jodids aus dem noch nicht sublimirten Theile auf das Sublimat, entstanden sein können. Der Verfasser ist vielmehr der Ansicht, dafs im Dampfe nur das gelbe Quecksilberjodid vorhanden sei. *Ltm.*

E. G. Clayton. Ueber die Darstellung von Kaliummercurijodid[1]. — Das Doppelsalz $2(KJ.HgJ_2) + 3H_2O$ hat der Verfasser so gewonnen, dafs er gewöhnliches Nefsler'sches Reagens eingedampft und die concentrirte Lösung sich selbst überlassen hat. Dabei scheiden sich feine gelbe Prismen aus, welche durch Wasser unter Abscheidung von Mercurijodid zersetzt werden. Zur Reinigung werden dieselben abgesaugt und mit starkem Alkohol gewaschen. *Ltm.*

U. Antony und Q. Sestini. Quecksilbersulfür, Hg_2S[2]. — In Uebereinstimmung mit Sefström und Brande haben die Verfasser gefunden, dafs das Mercurosulfid existirt, wenn auch nur bei niedriger Temperatur. Zur Darstellung desselben haben sie zuerst eine Lösung von Kaliumsulfat, welche auch bei — 10° nicht erstarrt, unter 0° mit Schwefelwasserstoff gesättigt und mit dieser Lösung eine Suspension von Mercurochlorid oder -acetat in Kaliumsulfatlösung gemischt. Es bildet sich dann ein schwarzes Pulver, welches aber unter dem Mikroskope auch bei 0° mit Quecksilberkugeln vermischt erscheint, also ein Gemisch von Hg und HgS ist. Bei der Einwirkung von trockenem Schwefelwasserstoff bei — 10° auf trockenes Calomel ist die Reaction nur dann vollständig, wenn der Schwefelwasserstoff mit Kohlendioxyd verdünnt ist. Mercuroacetat wird auch durch reinen Schwefelwasserstoff vollständig zersetzt. Es bildet sich hierbei ein homogenes schwarzes Pulver, welches wirklich Mercurosulfid ist; denn es wird bei 0° durch mit Kohlendioxyd gemischtes trockenes Chlorwasserstoffgas in reines Mercurochlorid unter Entwickelung von

---

[1]) Chem. News 70, 102. — [2]) Gazz. chim. ital. 24, I, 193—198.

Schwefelwasserstoff umgewandelt, während ebenso behandeltes Mercurisulfid unverändert bleibt. Bei steigender Temperatur (von 0° an) dagegen zersetzt sich Hg_2S langsam in HgS und Hg.
Ltm.

J. A. Ippen. Ueber synthetische Bildung von Zinnoberkrystallen [1]). — Zwar sind die Versuche des Verfassers noch nicht abgeschlossen, aber es geht doch soviel aus denselben hervor, dafs die von Brunner angegebene Grenze von 45° nicht als thermische Grenze der Bildung des Zinnobers angesehen werden kann. Freies Salzsäuregas befördert nicht immer die Bildung des Zinnobers, wohl aber scheint dies Schwefelwasserstoff zu thun. *Ltm.*

W. Spring. Ueber die Umwandlung des schwarzen Quecksilbersulfids in rothes und die Dichte und specifische Wärme beider Körper [2]). — Der Verfasser hat schon früher gezeigt, dafs sich die Dichte eines Körpers durch Druck nur dann dauernd ändern läfst, wenn derselbe in mehreren Modificationen von verschiedenem specifischen Gewicht existirt. Die Dichte des Bleies läfst sich also dauernd nicht ändern, während z. B. amorphes Arsen durch Druck sich in krystallinisches überführen läfst. Der Verfasser hat deshalb den Satz aufgestellt: „Die Materie nimmt unter Bedingungen, welche von der Temperatur abhängig sind, den Zustand an, welcher dem von der Substanz eingenommenen Volumen entspricht.“ Trotzdem ist es nun dem Verfasser nicht gelungen, die gewöhnliche schwarze Modification des Quecksilbersulfides durch Druck in die rothe überzuführen, auch wenn er die Temperatur erheblich steigerte, um über den kritischen Punkt (point de transition, wie sich van 't Hoff ausdrückte) zu kommen. Um die Ursache des Mifserfolges zu ermitteln, hat der Verfasser zunächst die specifischen Volumen des schwarzen, als Niederschlag gefällten Schwefelquecksilbers, dann des rothen Sulfides, welches erhalten ist durch Behandlung des schwarzen mit gelbem Schwefelammonium, und endlich des durch Sublimation erhaltenen Zinnobers — bei verschiedenen Temperaturen — bestimmt und dieselben bei 56,6°, einer Temperatur, bei welcher dieselben bei allen Modificationen am höchsten sind, während sie oberhalb und unterhalb dieser Temperatur wieder abfallen, zu 132,45, resp. 123,68, resp. 123,60 gefunden. Ferner hat er bei Bestimmung der specifischen Wärme auch für das schwarze Sulfid durchgängig höhere Werthe als für das rothe ermittelt. Aus diesen Unter-

[1]) Tschermack's Mitth. 14, 114—120; Ref.: Chem. Centr. 66, I, 119. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. 7, 371—383; Belg. Acad. Bull. 28, 238—257.

suchungen ergiebt sich, dafs zur Ueberführung des schwarzen in das rothe Sulfid ungefähr 35000 Atmosphären Druck nöthig wären, ein Betrag, der mit unseren jetzigen Hülfsmitteln wohl nicht zu erreichen ist. Indessen ist es dem Verfasser gelungen, eine andere Modification des schwarzen Sulfides mit dem specifischen Volumen (17°) 124,38 durch Sublimation des gewöhnlichen schwarzen Quecksilbersulfides in einer Atmosphäre eines indifferenten Gases (CO_2, N_2) und Aussuchen des neben einem schwarzen Pulver sich bildenden krystallinischen schwarzen Sulfides zu gewinnen. Zur Ueberführung dieser schwarzen Modification in die rothe sind nur einige hundert Atmosphären nothwendig, und in der That gelingt die Ueberführung schon beim kräftigen Reiben desselben in einem Achatmörser. Hierdurch erklärt sich auch das Amsterdamer Verfahren zur Zinnoberdarstellung, welches darauf beruht, das bei der Sublimation von Quecksilbersulfid neben dem rothen entstehende schwarze Pulver durch kräftiges Vermahlen und Drücken in das rothe Product überzuführen. Zum Schlusse berichtigt der Verfasser noch einige Literaturangaben dahin, dafs das rothe Sulfid beim Erhitzen auf 320° schwarz, beim Erkalten aber immer wieder roth wird, während beim Erhitzen auf 410° das rothe Sulfid dauernd schwarz wird. *Ltm.*

Raoul Varet. Untersuchungen über die Mercurisulfate [1]. — Der Verfasser hat thermochemische Untersuchungen angestellt zunächst über die Bildungswärme des neutralen Quecksilbersulfates nach der Methode der doppelten Umsetzung, indem er z. B. die Wärmetönung bei Zusammentreffen von $HgSO_4$ mit $2HCl$ und weiter von $HgCl_2$ mit H_2SO_4, endlich HgO mit $2HCl$ mafs, dann dieselben Messungen mit HCN anstellte. Die Anführung der einzelnen Zahlen würde zu weit führen. Er fand so folgende Resultate:

HgO (gefällt) + H_2SO_4 (verdünnt) = $HgSO_4$ (fest) + H_2O (flüssig) giebt + 2,6 Cal.
HgO (gefällt) + H_2SO_4 (rein flüssig) = $HgSO_4$ (fest) + H_2O (flüssig) giebt + 19,6 Cal.
HgO (gefällt) + SO_3 (fest) = $HgSO_4$ (fest) giebt + 40,1 Cal.
Hg (flüssig) + S (fest) + O_4 (gasf.) = $HgSO_4$ (fest) giebt + 166,1 Cal.

Ferner hat der Verfasser auf ähnliche Weise die Bildungswärme des dreibasischen Quecksilbersulfates ($SO_3 . 3HgO$) bestimmt, und hierbei gefunden:

---

[1] Compt. rend. **119**, 684—687; Bull. soc. chim. **11**, 1166—1170.

$3\,HgO$ (gefällt) + H_2SO_4 (verdünnt) = $SO_3 . 3\,HgO$ (fest) + H_2O (flüssig) giebt + 13,38 Cal.

$HgSO_4$ (fest) + $2\,HgO$ (gefällt) = $SO_3 . 3\,HgO$ (fest) giebt + 10,78 Cal.

Endlich:

$HgSO_4$ + 10 Liter aq. = $^1/_7\,HgSO_4$ (gelöst) + $^4/_7\,H_2SO_4$ (gelöst) + $^2/_7\,(SO_3 . 3\,HgO)$ (gefällt) giebt + 2,38 Cal.

Bei der Einwirkung von Wasser auf $HgSO_4$ wird am meisten Wärme entwickelt. Die exotherme Reaction erklärt also, warum das neutrale Salz durch Wasser zersetzt wird. Im Mercurisulfat wird (wie aus den nicht angeführten thermochemischen Gleichungen hervorgeht) die Schwefelsäure vollständig durch die Cyanwasserstoffsäure mit + 23,5 Cal. ersetzt. Ebenso wird auch die Schwefelsäure beim Quecksilber vollständig durch Salzsäure verdrängt. *Ltm.*

Raoul Varet. Untersuchungen über die Mercurinitrate [1]. — Der Verfasser hat dieselben thermochemischen Untersuchungen am Mercurinitrat wie am Sulfat (siehe vorhergehendes Referat) angestellt und hierbei folgende Resultate gewonnen:

HgO (gefällt) + $2\,HNO_3$ (verdünnt) = $[Hg(NO_3)_2 + {}^1/_2\,H_2O]$ (fest) + H_2O (flüssig) giebt + 7,36 Cal.

Hg (flüssig) + N_2 (Gas) + O_6 (Gas) + $^1/_2\,H_2O$ (flüssig) = $[Hg(NO_3)_2 + {}^1/_2\,H_2O]$ (fest) giebt + 58,36 Cal.

Die Bildungswärme des dreibasischen Nitrates:

$3\,HgO$ (gefällt) + $2\,HNO_3$ (verdünnt) = $N_2O_5 . 3\,HgO . H_2O$ (fest) giebt + 15,45 Cal.

$HgO . N_2O_5 + {}^1/_2\,H_2O$ (fest) + $2\,HgO + {}^1/_2\,H_2O$ (flüssig) = $N_2O_5\,3\,HgO . H_2O$ (fest) giebt + 8,09 Cal.

Endlich:

$Hg(NO_3)_2 + {}^1/_2\,H_2O$ (fest) + 10 Liter aq = $^{13}/_{16}\,Hg(NO_3)_2$ (gelöst) + $^6/_{16}\,HNO_3$ (gelöst) + $^1/_{16}\,(N_2O_5 . 3\,HgO . H_2O)$ (fest) giebt — 1,2 Cal.

Auch die Salpetersäure wird gebunden an Quecksilber durch Salzsäure und Cyanwasserstoffsäure ersetzt. *Ltm.*

Silber.

J. Asbeck. Extraction silberhaltiger Aufbereitungsabgänge mittelst des Russelprocesses zu Sala in Schweden [2]. — Um die in den Abgängen von silberhaltigen Bleiglanzerzen noch vorhandenen Silbermengen zu gewinnen, wird ein Extractionsprocefs angewendet. Die Lauge enthält im Liter durchschnittlich 15 g

[1]) Compt. rend. **119**, 797—799. — [2]) Berg- u. Hüttenm. Zeitg. **53**, 13—15.

Natriumthiosulfat und 3 g Kupfersulfat und wird bei 35 bis 45° angewendet. Sie circulirt mehrmals über die Abgänge und wird dann noch längere Zeit mit denselben in Berührung gelassen. Endlich wird mit warmem Wasser nachgewaschen, bis mit KJ kein Silber mehr nachweisbar ist. Die Fällung geschieht mit soviel einer concentrirten Schwefelnatriumlösung, dafs eine genommene Probe der Lauge bei erneutem Zusatze von Schwefelnatrium eben noch eine schwärzliche Fällung giebt. Die klare Lauge wird unter Ersatz des verbrauchten Natriumthiosulfats und unter Umständen auch des Kupfersulfats wieder als Extractionslauge benutzt. Der die Schwefelmetalle enthaltende Schlamm geht in eine Filterpresse und wird dann mit bleiischen Zuschlägen im Schachtofen niedergeschmolzen, das Werkblei mit Zusatz von 2 bis 4 Proc. Ag abgetrieben, der fallende Kupferstein mit circa 20 Proc. Cu, 15 Proc. Pb und 0,2 Proc. Ag dagegen verkauft. Die Auslaugung der Abgänge geht nach der Gleichung: $4\,Na_2S_2O_3 + 3\,Cu_2S_2O_3 + 3\,Ag_2S = 3\,Cu_2S + 6\,NaAgS_2O_3 + Na_2S_2O_3$ vor sich. *Ltm.*

Der Roefsler-Edelmann'sche Bleientsilberungsprocefs[1]). — Dieser Procefs zerfällt in zwei Theile. 1. Entsilbern des Werkbleies durch eine $^1/_2$ Proc. Aluminium enthaltende Zinklegirung, wodurch raffinirtes Blei und eine Zinksilberlegirung gewonnen wird. 2. Verarbeitung der Zinksilberlegirung zu raffinirtem Silber und Zink. Bei Entsilberung des Werkbleies mit reinem Zink bildet sich viel Zinkoxyd, welches eine vollständige Aufnahme des Silbers durch das Zink verhindert und einen obenauf schwimmenden Zinkschaum entstehen läfst. Die Zinkaluminiumlegirung oxydirt sich nicht und nimmt alles Silber auf. Sie wird dann einem auf 400 bis 500° erhitzten Werkblei zugesetzt und geht beim Abkühlen nach Aufnahme des Silbers an die Oberfläche, wo sie abgehoben und durch Aussaigern bei niedriger Temperatur von dem noch anhaftenden Blei befreit wird. Die Legirung kann entweder durch Behandlung mit Salz- oder Schwefelsäure auf Silber oder durch ein elektrolytisches Verfahren auf Zink und Silber verarbeitet werden. Das letztere Verfahren liefert ein sehr reines Zink von 99,94 Proc. Gehalt. Als Elektrolyt dient hier eine Lösung von Chlorzink in Chlormagnesium. Als Anode dient die Zinksilberlegirung, als Kathode Zinkplatten. Den Anoden wird das Zink entzogen und es bleibt als Rückstand derselben ein Schlamm mit 75 Proc. Ag und 12 Proc. Pb. Dieser wird mit sehr verdünnter

[1]) Berg- u. Hüttenm. Zeitg. 53, 109—110.

Schwefelsäure behandelt, um die Oxyde von Kupfer, Zink und Eisen zu entfernen, dann wird gebildetes Chlorsilber mit Eisenabfällen zu Silber reducirt, so dafs dieser Schlamm nunmehr 15 Proc. Pb und 80 bis 85 Proc. Ag enthält. Hieraus wird das Blei als Glätte entfernt. *Ltm.*

Francis C. Phillips. Notiz über eine Form des Silbers, welche durch Reduction von Silbersulfid mit Wasserstoff erhalten wird[1]). — Der Verfasser hat in Uebereinstimmung mit mehreren anderen Forschern beobachtet, dafs bei der Reduction von gefälltem Silbersulfid oder Argentit mit Wasserstoff das Silber Draht- oder Fadenform annimmt. Dieselbe Erscheinung bietet sich auch bei der Reduction von Kupfersulfid mit Wasserstoff dar. Für dieselbe ist von Hampe (JB. f. 1893, S. 490) die Erklärung aufgestellt worden, dafs das reducirte Kupfer sich in dem geschmolzenen Sulfid auflöse und dann aus dem geschmolzenen Inneren durch Hohlräume der erstarrten Kruste durchgeprefst werde. Diese Erklärung läfst sich nicht für das Silber aufrecht erhalten, da der Schmelzpunkt desselben 500° höher liegt als die Reductionstemperatur, und die bei der Reduction des Silbersulfids freiwerdende Wärme durchaus nicht ausreicht, diese Temperatursteigerung herbeizuführen. *Ltm.*

E. Odernheimer. Verfahren zum Färben von Textilfasern, Leder, Holz u. dergl. mit Silber-, Uran- und Chromsalzen[2]). — Textilfasern, welche mit einem Silbersalz getränkt oder bedruckt sind, behandelt man noch feucht mit einem reducirenden Gas, z. B. Phosphorwasserstoff oder Wasserstoff, welchem Spuren von Phosphor- oder Arsenwasserstoff beigemengt sind, wobei sich metallisch glänzendes Silber ausscheidet. Mit Uransalzen imprägnirte Faser setzt man dem Druck einer heifsen Walze aus, wodurch eine intensive gelbe Farbe erzeugt wird, welche durch Alkalien in Orange übergeht. Chromsalze neben einem Reductionsmittel, z. B. Glycerin, liefern bei gelindem Erhitzen eine grüne, bei stärkerem eine braune Färbung. *Op.*

E. A. Schneider. Zur Kenntnifs des colloidalen Silbers[3]). — Bekanntlich läfst sich eine Lösung des colloidalen Silbers in Aethylalkohol darstellen, ein sogenanntes Organosol. Der Verfasser hat nun dadurch geprüft, welche anderen Organosole des Silbers sich gewinnen lassen, dafs er 1 ccm des alkoholischen Organosols mit 5 ccm des betreffenden zu untersuchenden Lösungs-

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 16, 700. — [2]) D. R.-P. Nr. 72 523. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. 7, 339—340.

mittels versetzte, und beobachtete, ob Fällung eintrat oder nicht. Nur Propyl-, Isobutyl-, tertiärer Butylalkohol, Aethylenglycol und Phenol bewirken nicht sofortige Ausfällung, nach einigen Monaten tritt durch dieselben aber Coagulirung ein, das Coagulum ist aufser beim Aethylenglycol in Wasser löslich. Mit Glycerin läfst sich dadurch ein Organosol darstellen, dafs man das alkoholische Organosol mit dem gleichen Volumen Glycerin versetzt und den Alkohol über Schwefelsäure im Vacuum abdunstet. Beim Versetzen des alkoholischen Organosols mit Aether entsteht ein Coagulum, welches, im Vacuum getrocknet, einen grünlichen Metallschimmer besitzt. Dieses Präparat löst sich vollkommen in Wasser auf. *Ltm.*

M. Carey Lea. Ueber Lösungen von metallischem Silber[1]). — Der Verfasser vertritt die Ansicht, dafs wahrscheinlich das colloidale Silber sich nicht im Zustande der Polymerisation befindet, da es leichter oxydirt und chlorirt wird als gewöhnliches Silber, und polymere Substanzen meist indifferenter sind als solche mit einfachem Molekül. Er hat ferner, wie schon Schneider, Prange u. A. vor ihm, durch Dialyse nachweisen können, dafs das allotrope Silber in colloidalem Zustande sich befindet. Er bezeichnet aber weiter die colloidale Lösung als eine vollkommene, weil er bei einem ziemlich rohen optischen Versuche (er liefs Licht von oben in die Flüssigkeit eintreten und betrachtete dieselbe rechtwinkelig zu dieser Einfallslinie) keine Trübung nachweisen konnte. (Inzwischen ist von verschiedenen Forschern durch Anwendung des Tyndall'schen Experimentes diese Ansicht widerlegt worden. D. Ref.) Der Verfasser hat die von ihm gewonnenen colloidalen Silberlösungen als sehr beständig befunden, wenigstens bleiben dieselben theilweise unverändert, wenn sich auch ein Theil des Silbers absetzt. Diese Veränderung schreibt er der Einwirkung des Lichtes zu. (Die Verunreinigungen werden wohl aber eine noch bedeutendere Rolle als das Licht spielen. D. Ref.) *Ltm.*

C. Barus. Beobachtungen am colloidalen Silber[2]). — Im Gegensatze zu Carey Lea (siehe vorhergehendes Referat) und Prange[3]), welche im Hydrosol des Silbers wahre Lösungen erblicken, nimmt der Verfasser das Silber als in Suspension befindlich an, da er sowohl Lea's Versuch als das Tyndall'sche Experiment nicht für beweisend ansieht, da die Gröfse der Theilchen

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 7, 341—342; Sill. Am. J. 48, 343. — [2]) Sill. Am. J. 48, 451—454. — [3]) JB. f. 1890, S. 634.

im Silberhydrosol geringer ist als die Wellenlänge des Lichtes. Der Verfasser hat dies auf folgendem Wege gefunden: Durch den Druck, welcher nöthig ist, Luft durch eine poröse Thonplatte in Wasser zu pressen, hat er die Durchmesser der Poren derselben zu $2.18.10^{-6}$ cm, also geringer als die Wellenlänge des violetten Lichtes berechnet. Da es nun möglich ist, das Hydrosol des Silbers durch eine poröse Thonplatte zu filtriren, so müssen die in ihm enthaltenen Silbertheilchen noch kleiner als diese Poren sein. Wenn man die Poren successive verkleinern könnte, so würde man auf diese Weise gewifs zu Schlüssen über die Gröfse der im Hydrosol enthaltenen Theilchen gelangen können. Der Verfasser hat im Verein mit Schneider an den Carey Lea-schen Silberspiegeln, welche durch Eintrocknung des festen colloiden Silbers auf Glas entstehen, eine Nichtleitung derselben für den elektrischen Strom beobachtet. Leitung tritt vielmehr erst ein, wenn ein elektrischer Funke übergeschlagen ist. Der Verfasser hält die optischen Untersuchungen für die entscheidendsten. So könnte eine Entscheidung für den cohärenten oder nicht-cohärenten Zustand des Lea'schen Spiegels durch Anbringung desselben zwischen zwei durchsichtigen Medien (Glas) getroffen werden, deren eines (das nach dem Beschauer zu liegende) gröfseren Refractionsindex als das andere besitzt. Durch die Aenderung der Phase des reflectirten Lichtes, je nachdem, ob Beschleunigung oder Verlangsamung eintritt, würde die Entscheidung gegeben sein. Zum Schlusse vergleicht der Verfasser die Ausfällung des Silbers aus seiner colloidalen Lösung mit der Sedimentation fein vertheilter Substanzen (Trübungen) aus Wasser. *Ltm.*

J. Seymour. Reactionen einiger Silberverbindungen mit reducirenden Salzen [1]). — Die unlöslichen Silbersalze werden im Dunkeln und in der Kälte weniger leicht reducirt, als die löslichen. Der Verfasser hat reines Chlor-, Brom- und Jodsilber im Dunkeln mit verschiedenen reducirenden Salzen behandelt und hat hierbei gefunden, dafs Natriumthiosulfat in saurer, neutraler und alkalischer Lösung keine Reduction bewirkt, wenn bei gewöhnlicher Temperatur gearbeitet wird. In der Hitze tritt bei $AgCl$ und $AgBr$ Reduction zu Metall ein, während AgJ in eine in Natriumthiosulfat auch bei Zusatz von Ammoniak unlösliche Modification übergeht. Eine Lösung von Chlor- und Bromsilber in Natriumthiosulfat wird vom Licht wenig beeinflufst. $AgCl$ und $AgBr$ werden beide, ersteres etwas schneller, von Natriumhypo-

[1]) Pharm. Rundsch. 1894, S. 264; Ref.: Chem. Centr. 66, I, 148.

phosphit reducirt. Durch Ferrocyankalium wird $AgCl$ etwas reducirt, aber nicht zu Metall, da die dunkelgefärbte Substanz in Ammoniak löslich ist. Kupferchlorür übt keine reducirende Wirkung aus, ebenso wenig saure Zinnchlorürlösung. Alkalische Zinnchlorürlösung dagegen reducirt $AgCl$ und $AgBr$ in der Wärme und im Licht zu Metall und führt AgJ in eine in Ammoniak lösliche Verbindung über. Ferrosulfat in neutraler oder saurer Lösung übt auf Halogensilber sowohl bei Lichtabschlufs als im Lichte und in der Wärme keine reducirende Wirkung aus, reducirt dagegen lösliche Silbersalze sofort zu grauem Metall, Silbernitrat und -acetat schon im Dunkeln. *Ltm.*

Chapman Jones. Ueber das Product der Einwirkung von Mercurichlorid auf metallisches Silber[1]). — Läfst man auf eine photographische Platte Mercurichlorid einwirken, so bekommt man eine weifse Substanz, die auch erhalten wird, wenn reducirtes Silber mit $HgCl_2$ behandelt und die Substanz von Ag und unverändertem $HgCl_2$ durch Schlämmen getrennt wird. Diese Substanz ist nicht ein Gemenge von $AgCl$ und $HgCl$, sondern hat die Formel $AgHgCl_2$, da seine Dichte 6,495 beträgt, während obiges Gemenge 6,618 erfordern würde. Ammonchlorid wirkt nach der Gleichung ein: $3\,AgHgCl_2 = Ag + Hg + 2\,AgCl + 2\,HgCl_2$. Cyankalium wirkt nach folgender Gleichung ein: $3\,AgHgCl_2 + 8\,KCy = Ag + Hg + 2\,KAgCy_2 + 2\,HgCy_2 + 6\,KCl$. Da aber etwas Quecksilber durch Silber ausgefällt wird, so findet man immer etwas mehr Hg und weniger Ag, als der Gleichung entspricht. Zwischen $KAgCy_2$ und $HgAgCl_2$ findet dann weiter die Reaction statt: $HgAgCl_2 + KAgCy_2 = Ag + AgCl + HgCy_2 + KCl$. Das Cyansilber des Rückstandes wird in secundärer Reaction ($AgCl + KAgCy_2 = KCl + 2\,AgCy$) erhalten. Mit Ammoniak entstehen schwarze Körper, wahrscheinlich $NH_2AgHgCl$ und $NHAgHg_2Cl$. Verdünnte Natronlauge bildet neben $AgCl$, Hg_2O und Ag_2O. Sodalösung entzieht das an Ag gebundene Chlor. Mit concentrirter HCl erfolgt Hg-Abscheidung: $2\,AgHgCl_2 = Hg + HgCl_2 + 2\,AgCl$. Ferrooxalat reducirt zu den Metallen. Na_2SO_3 schwärzt $HgCl$, wobei zunächst $Hg(SO_3)_2Hg_3$ entsteht, bei einem Ueberschufs von Sulfit scheidet sich Hg aus und in Lösung geht $HgNa_2(SO_3)_2$. Auf $AgHgCl_2$ wirkt Sulfit nach der Gleichung: $4\,AgHgCl_2 + 7\,Na_2SO_3 + x\,Na_2SO_3 = Ag_2 + Hg + Ag_2SO_3\,x\,Na_2SO_3 + 3\,HgNa_2(SO_3)_2 + 8\,NaCl$. Thiosulfat wirkt genau wie Ammonchlorid. *Mr.*

[1]) Chem. Soc. Ind. J. **12**, 983—988; Chem. Centr. **65**, I, 317—318.

Joannis und Croizier. Ueber einige Verbindungen von Ammoniak mit verschiedenen Silbersalzen[1]). — Die Verfasser haben die Ammoniakverbindungen verschiedener Silbersalze so dargestellt, dafs sie die trockenen Salze mit Ammoniak behandelten, indem sie vermieden, dafs die Temperatur bis zum Schmelzpunkt der Salze stieg. Eine vollständige Sättigung mit Ammoniak erreichten sie, indem sie das Gefäfs, welches das Silbersalz enthielt, durch Kältemischung kühlten, während sie Ammoniak einleiteten, wodurch das Salz in flüssiges Ammoniak eingebettet wurde. Von Bromsilber existiren die Ammoniakverbindungen: $AgBr.3NH_3$, $AgBr.{}^3/_2NH_3$ und $AgBr.NH_3$. Nach der Formel von Dupré:

$$log\, P = \frac{a}{T} + b\, log\, T + c,$$

in welcher P der Druck in Centimetern Quecksilber, T die absolute Temperatur und a, b, c Constanten, die für die verschiedenen Körper verschieden sind, bedeuten, haben sie die Dissociationstemperaturen bei normalem Druck zu 3,5, 3,4 resp. 51,5° gefunden. Von Jodsilber bestehen die Ammoniakverbindungen: $AgJ.NH_3$ und $AgJ.{}^1/_2NH_3$ mit den Dissociationstemperaturen 3,5 resp. 90°. Von Cyansilber ist $AgCN.NH_3$ mit der Dissociationstemperatur 102° dargestellt worden. Von Silbernitrat sind $AgNO_3.3NH_3$, $AgNO_3.2NH_3$ und $AgNO_3.NH_3$ bekannt. Das erste hat die Dissociationstemperatur 63°, das zweite ungefähr 170°. *Ltm.*

Eduard Valenta. Ueber die Löslichkeit des Chlor-, Brom- und Jodsilbers in verschiedenen anorganischen und organischen Lösungsmitteln[2]). — Der Verfasser stellt eine Tabelle der Lösungsfähigkeit verschiedener Salze für die Silberhaloide auf, aus welcher Folgendes hervorzuheben ist. Den ersten Platz nehmen die *Thiosulfate* ein und zwar lösen dieselben am besten in 10- bis 20 proc. Lösung Chlor-, weniger gut Brom- und unverhältnifsmäfsig viel weniger Jodsilber. Es verhält sich die Löslichkeit von Jod- zu Bromsilber ungefähr wie 1 : 10. Die Löslichkeit entspricht durchaus nicht der Gleichung: $3Na_2S_2O_3 + 2AgCl = Ag_2S_2O_3.2Na_2S_2O_3 + 2NaCl$. *Natriumsulfit* wirkt nur sehr schwach, am besten noch bei Chlorsilber. *Ammoniumsulfit* und *-carbonat* lösen Chlorsilber nur spurenweise. *Ammoniak* ist für Chlorsilber ein sehr gutes Lösungsmittel, ist aber in den Concentrationen, in welchen es sehr wirksam ist, für photographische Zwecke nicht zu brauchen, da es Bildschichten und Papier an-

[1]) Compt. rend. **118**, 1149—1151. — [2]) Monatsh. Chem. **15**, 249—253.

greift. Eine concentrirte *Magnesiumchlorid*lösung 1 : 2 nimmt genau so viel (und zwar nur) Chlorsilber auf, wie eine 1 proc. Natriumthiosulfatlösung. Das beste Lösungsmittel ist *Cyankalium* und zwar nimmt hier das Lösungsvermögen von Chlor- bis Jodsilber bedeutend zu. Die *Rhodanide* lösen am leichtesten Bromsilber und zwar ist hier *Rhodanammon* und *Rhodanaluminium* am meisten zu empfehlen. Von organischen Lösungsmitteln wirkt *Thiocarbamid* nur sehr gering lösend, während *Thiosinamin* (Allylthiocarbamid) fast ebenso stark Chlorsilber löst, wie Natriumthiosulfat. *Ltm.*

Gold.

A. Liversidge. Ueber den Ursprung des moosförmigen Goldes [moss gold] [1]. — Der Verfasser berichtet zunächst über Versuche, bei welchen er goldhaltigen Arsenikkies in einer Muffel im Bade von geschmolzenem Zinn oder Zink erhitzte und Arsen und Schwefel abtrieb, den Rückstand mit Salzsäure zur Entfernung des Eisenoxyds behandelte und so blumenkohlähnliche Gebilde von Gold erhielt, ohne dafs das Gold geschmolzen gewesen wäre. Auch beim Rösten von Gold mit Arsenikkies erhielt er ähnliche Gebilde von Gold. Andere Sulfide dagegen nahmen das Gold vollständig auf und gaben keine moosähnlichen Formen des Goldes. Ebenso konnte er dieses Moosgold beobachten beim Rösten der aus einer Lösung von Natriumchloraurat, gemischt mit Natriumarseniat, durch Schwefelwasserstoff gefällten Sulfide. Beim Rösten von aus Natriumchloraurat mit Schwefelwasserstoff gefälltem Goldsulfid erhielt er mehr oder weniger krystallisirtes Gold. Um Goldarsenid zu erhalten, hat der Verfasser Arsendämpfe in einer Verbrennungsröhre über erhitztes Gold geleitet, hierbei sofort ein Schmelzen des letzteren beobachtet und beim Abkühlen unter Spratzen goldgelbe Kugeln gewonnen. Das Spratzen führt er auf eine Abgabe von überschüssigem Arsen zurück. Diese Kugeln hatten oft Höhlungen, in denen sich moosförmiges Gold befand. Das Verfahren zur Gewinnung des Goldarsenids hat der Verfasser mannigfach modificirt und über jede Kleinigkeit mit minutiöser Genauigkeit berichtet. Ein näheres Eingehen auf dieselben erscheint aber zwecklos für den Kern der Sache, und es mufs deshalb auf das Original verwiesen werden. Er hat so Legirungen von Gold und Arsen von ganz

[1] Chem. News 69, 152—155.

wechselndem Gehalte (2 bis 10 Proc. As) gewonnen. Beim Erhitzen von fein vertheilten Gemischen von Gold und Arsen, Gold, Arsen und Schwefel, Arsenkies und Gold gewann der Verfasser Gold, welches eine moosförmige Structur zeigte. In Schwefeldampf veränderte sich das Gold nicht. Besondere Versuche zeigten ihm die Unschmelzbarkeit des Goldes auch in feinsten Blättchen beim Erhitzen mit dem Gebläse in einer Röhre. Beim Rösten von Goldamalgam blieb ebenfalls ein blumenkohlähnliches Gebilde von Gold zurück, moosartige Theile waren an demselben aber nicht zu entdecken. Er kommt deshalb zu dem Schlusse, dafs zur Bildung des Moosgoldes das Vorhandensein einer leicht schmelzbaren Goldarsenlegirung nöthig ist, welche dann beim Rösten unter Abgabe des Arsens das Gold in Moosform zurückläfst. *Ltm.*

A. Liversidge. Ueber den Ursprung der „gold nuggets" [1]. — Zunächst führt der Verfasser eine grofse Reihe älterer Ansichten über die Entstehung dieser Goldgebilde an. Vereinzelt steht die Annahme, dafs die „gold nuggets" in gluthflüssigem Gestein sich gebildet und durch spätere Zertrümmerung des erstarrten Gesteines in Freiheit gesetzt worden seien. Die meisten anderen Forscher vertreten vielmehr die Anschauung, dafs diese Goldgebilde durch Ausscheidung aus einer wässerigen Lösung (in Mineralwässern) entstanden seien und zwar unter Mithülfe von Pyriten und anderen Metallsulfiden, woraus auch die grofse Reinheit des angeschwemmten Goldes gegenüber dem in Adern gefundenen zu erklären sei. Die Einen meinen, dafs diese Ausscheidung nur bei Gegenwart einer organischen Materie, wie Holz, durch Sulfide zu Stande kommen kann, Andere dagegen haben dieselbe auch nur bei Anwesenheit von Sulfiden, wie Pyrit, sehr energisch wahrgenommen, namentlich bei Gegenwart von Alkalisalzen. Die gröfsten und meisten Goldklumpen seien auch nicht auf den Westgoldfeldern, wo basaltische Eruptionen vorwiegend sind, gefunden worden, sondern in den Goldfeldern, welche am entferntesten von jenen liegen. Dafs die grofsen Goldnuggets meist an einem Stücke Quarz hängend gefunden werden, beweise, dafs dieselben zuerst in quarzigem Gesteine befindlich waren. Andere Forscher geben wieder an, dafs die gröfsten Goldklumpen in den Westdistricten gefunden worden seien und dort während der vulcanischen Thätigkeit sich aus den salzhaltigen Wässern gebildet hätten. Die Annahme, dafs die Goldnuggets durch Auswaschen der goldführenden Adern, wobei die Oberfläche der Goldtheile

[1]) Chem. News 69, 260—262.

abgerundet und plattgeschliffen worden sei, entstanden wären, wurde von einem anderen Forscher durch die oben angeführte Thatsache, dafs die Nuggets bedeutend reineres Gold als das aus den Adern stammende sind, zurückgewiesen; denn dann müfste das Gold aus den Adern dieselbe Zusammensetzung zeigen, wie die Nuggets derselben Fundstätte. Die Nuggets haben sich aus einer Goldlösung im zersetzten, porösen Gestein gebildet; denn sie werden nur in solcher Tiefe gefunden, als das Gestein für Wasser durchlässig ist. Es ist auch eine bekannte Thatsache, dafs das Gold in den Extractionsabgängen des Goldbergbaues nach und nach wächst, so dafs dieselben wieder zur erneuten Goldgewinnung nach einiger Zeit benutzt werden können. Das Gold wird aus seiner Lösung als Chlorid durch die verschiedensten organischen Substanzen reducirt, namentlich durch Torf (peat) wird dasselbe als warzenförmige Masse ausgeschieden. Weiter ist die Löslichkeit von schaumigem Gold in verschiedenen Salzlösungen, wie Sulfaten und Chloriden, untersucht worden. Es wird nur von Bromkalium bei 150 bis 200° in geringer Menge gelöst. Es wirken weiter auf Gold in der Kälte Natrium- und Kaliumsulfid unter Bildung eines schwarzen Niederschlages ein, während auch Gold in Lösung geht, Ammoniumsulfid dagegen nur in der Hitze. In der Natur wird das Gold wahrscheinlich durch Chlor gelöst, welches aus Chloriden, die ja in jedem Wasser vorhanden sind, durch den salpeterhaltigen Boden frei gemacht worden ist. Bei schneller Ausfällung desselben aus dieser Lösung während der Filtration durch Sand entstehen dann warzenförmige Aggregate von Gold, während die Ausscheidung des Goldes in den Adern so langsam vor sich geht, dafs es krystallinische Form annimmt. Die verschiedensten Forscher, mit Ausnahme von einigen wenigen, haben gefunden, dafs das alluviale Gold reiner ist als das in den Adern gefundene. Nach diesen von anderen Forschern stammenden Ansichten berichtet der Verfasser von eigenen Versuchen. Zunächst hat er beobachtet, dafs alle natürlichen Sulfide auf Goldlösungen einwirken, indem sich diese mit Gold überziehen; dasselbe besitzt erst einen metallischen Glanz, wird aber bald rauh und braun, und zeigt unter dem Mikroskop oft eine warzenförmige Beschaffenheit. Der Verfasser[1]) geht dann auf eigene quantitative Versuche ein, die die Bildung der Goldnuggets nachahmen sollen. Zunächst hat er ein Goldstückchen (als nugget oder als Goldblatt) in einer Goldchloridlösung mit organischen Stoffen, wie

[1]) Chem. News 69, 296—298.

Staub, Kork, Papier, Holz, behandelt und hat überall eine Abscheidung von schwarzem Golde aus der Lösung beobachtet, immer hatte aber das Stück Gold an Gewicht verloren, ein Befund, der mit dem anderer Forscher in Widerspruch steht. Bei Behandlung einer Goldchloridlösung mit einem Stücke oder Blatte Gold und den verschiedensten natürlichen Sulfiden, als Pyrit, Markasit, Molybdänglanz, Arsenkies, Kupferglanz, Bleiglanz, Zinkblende, und endlich auch mit Graphit konnte der Verfasser sowohl eine Gewichtszunahme des metallischen Goldes als auch Ablagerung von Gold auf dem Sulfide in wurmförmiger, sehr oft aber auch in warzenförmiger Gestalt wahrnehmen, während die Goldlösung sich nach und nach entfärbte. Auch andere Substanzen, wie Kohle und Sandstein, Granit, Quarz, haben dieselbe Wirkung wie die Sulfide. Der Verfasser [1]) führt die verschiedensten Forscher an, welche Gold im natürlichen Wasser gefunden haben. Er selbst bestätigt dieses Vorkommen im Meerwasser. Es ist weiter beobachtet worden, dafs Gold in Silicatlösung löslich ist, und dann aus dieser Lösung durch Oxalsäure ausgefällt wird. Es ist dies eine bemerkenswerthe Thatsache, welche zu erklären im Stande ist, wie das Gold in der Natur in Lösung gegangen ist. Daher kommt es auch; dafs Gold fast immer in Begleitung von Quarz, Thon u. s. w. gefunden wird. Auch Goldsulfid ist in natürlichem, namentlich alkalicarbonathaltigem Wasser löslich. Die Entstehung des Goldes aus wässeriger Lösung wird auch dadurch sehr wahrscheinlich gemacht, dafs es oft mit nachweislich aus wässeriger Lösung entstandenen Mineralien (z. B. Brauneisenerz) zusammen vorkommt. So ist auch Gold oft in Niederschlägen von Pyrit und Kupfersulfid, welche aus dem Gehalte der heifsen Quellen an Kupfer- und Eisensulfat durch Reduction mit Hülfe einer organischen Substanz entstanden sind, enthalten. Ja sogar die Flüchtigkeit des Goldes mit Hülfe von Borsäure, Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und Wasserdämpfen in den Suffionen Kaliforniens ist durch das Vorhandensein desselben in den Absätzen dieser vulcanischen Gebilde und zwar im Schwefel, Zinnober etc. erwiesen. Nach Allem kommt der Verfasser [2]) zu der Ueberzeugung, dafs wohl die grofsen Nuggets entstanden sind durch Loslösung des Goldes aus Adern, ohne dafs eine besondere Vergröfserung derselben durch Gold aus Lösungen eingetreten ist. Für die Ansicht, dafs die Nuggets in situ gebildet seien, war als Beweis aufgestellt worden, dafs dieselben meist etwas andere Zusammensetzung als

[1]) Chem. News 70, 6—8. — [2]) Daselbst, S. 21—22.

das Gold aus Adern zeigten. Dies weist der Verfasser als nicht zutreffend und zufällig zurück. Als fernerer Beweis sollte der Umstand gelten, dafs die gröfsten Nuggets fern von den nächsten Goldadern gefunden wurden. Dies betrachtet der Verfasser mit Recht als ganz unwesentlich. Weiter hat man gemeint, dafs die Nuggets noch Spuren von krystallinischer Structur zeigen müfsten, wenn sie aus Adern stammten. Dies wird vom Verfasser damit widerlegt, dafs gewifs die Nuggets, auf ihrem Wege durch Wasser abgeschliffen, eine warzenartige Form angenommen haben. Der letzte Beweis endlich, dafs bedeutend gröfsere Nuggets gefunden seien, als Goldstücke in den Adern vorkämen, fällt durch die Unrichtigkeit desselben. Als fernere Stütze für seine Ansicht führt der Verfasser an, dafs die Nuggets meist mit Stücken von Quarz verbunden angetroffen wurden, welche ebenfalls aus den Adern stammen. Wenn die Nuggets in situ entstanden seien, so müfsten auch solche in Platten- oder Fadenform im Alluvialgold gefunden werden, was aber nicht der Fall ist. *Ltm.*

A. Liversidge. Structur der „gold nuggets“ [1]). — Wenn ein Goldnugget durchgeschnitten und die Oberfläche polirt und mit Chlorwasser angeätzt wird, so erkennt man die krystallinische Structur. Man erhält den Widmanstätten'schen Figuren ähnliche Zeichnungen. Beim Erhitzen der Nuggets bilden sich Blasen, welche bei höherer Temperatur platzen und mit grofser Gewalt Goldtheilchen fortschleudern. Das in diesen Blasen enthaltene Gas scheint kein Wasserstoff zu sein, da mit Chlorwasser keine Explosion eintritt. Woher diese Blasenbildung stammt, gedenkt der Verfasser noch zu untersuchen. Beim Durchschneiden der Nuggets stiefs er öfters auf in denselben enthaltene Quarztheilchen. *Ltm.*

G. A. Goyder. Die Einwirkung von Cyankalium auf Gold und einige andere Metalle und Mineralien [2]). — Um den Einflufs der das Gold begleitenden Mineralien bei der Behandlung mit Cyankalium kennen zu lernen, hat der Verfasser die Einwirkung von 100 Thln. einer 1 proc. Cyankaliumlösung auf 15 Thle. äufserst fein vertheiltes, kupferhaltiges, möglichst von Gangart befreites Mineral, wie Malachit, Kupferglanz u. s. w., studirt, und bei allen, am meisten beim Kupferglanz, eine starke Einwirkung des Kaliumcyanids beobachten können. Endlich hat er auch gefunden, dafs Cyankaliumlösung, welche mit einem Kupfermineral geschüttelt wurde, viel weniger Gold aufnimmt, als eine, mit der diese Mani-

[1]) Chem. News 70, 199. — [2]) Daselbst 69, 262—263, 268—270, 280—281.

pulation nicht vorgenommen wurde. Bei Zink- und Eisensulfidmineralien konnte der Verfasser keine Einwirkung des Cyankaliums nachweisen, so dafs der Rath Mac Arthur-Forrest's, diese Sulfide erst durch Schwefelammonium zu entfernen, unnöthig ist. Dieser hatte auch ausgesprochen, dafs er nicht an die Nothwendigkeit der Gegenwart von Sauerstoff bei der Lösung von Gold durch Cyankalium glaube, sondern dafs ihm die Abgabe von Wasserstoff hierbei plausibler erscheine. Der Verfasser hat durch besondere Versuche bewiesen, dafs Sauerstoff unbedingt zur Lösung des Goldes nöthig ist, indem solches, welches mit Cyankaliumlösung in Berührung ist, zu dem aber die Luft keinen Zutritt hat, unangegriffen bleibt. Wasserstoff wird durchaus nicht entwickelt. Die Lösung von *Silber* verläuft ganz gleich. *Blei* wird von Cyankaliumlösung nur sehr gering und langsam angegriffen, ohne dafs Gasentwickelung eintritt. Ebenso ist es mit *Wismuth*. Dasselbe überzieht sich mit einem haftenden weifsen Ueberzug, wahrscheinlich von Carbonat. In der Lösung konnte der Verfasser (nach dem Ansäuern) mit H_2S Wismuth nachweisen. Es hatte sich also wahrscheinlich ein Natriumwismuthcyanid gebildet. *Cadmium* wird bedeutend stärker mit gelber Farbe gelöst, wie dieselbe Untersuchung wie beim Wismuth zeigte. Auch dieses hatte einen Ueberzug von Carbonat erhalten. Genau dieselbe Erscheinung bietet metallisches *Arsen* dar, nur dafs dieses Element bedeutend langsamer in Lösung geht, und zwar ohne Gasentwickelung (ebenso wie alle vorher untersuchten Metalle). Auch *Antimon* wird ein wenig angegriffen. *Zinn* geht ebenfalls als Doppelcyanid, wenn auch langsam, in Lösung. Ohne Gasentwickelung löst sich ebenfalls in beträchtlicher Menge *Quecksilber*. *Magnesium* zeigt bei gleicher Behandlung Gasentwickelung. Dieselbe tritt aber ebenso ein mit Kalilauge oder destillirtem Wasser. Dieses Verhalten ist höchst wahrscheinlich auf einen Gehalt an Alkalimetall zurückzuführen. *Zink* zeigt dieselbe Erscheinung der Gasentwickelung. Alle diese Versuche wurden so angestellt, dafs das Metall in ein Reagenzglas gebracht und dieses gefüllt mit Cyankaliumlösung in eine Schale, welche mit derselben Lösung beschickt war, umgekehrt wurde, so dafs die Luft keinen directen Zugang zum Metalle fand. Bei der Untersuchung der Einwirkung von Cyankaliumlösung auf *Kupfer*, bei welcher mit noch gröfserer Sorgfalt die Einwirkung des Sauerstoffs beseitigt war, konnte der Verfasser Entwickelung von Wasserstoff und Lösung des Metalles beobachten. $Cu_2 + 4KCN + 2H_2O = Cu_2CN_2 + 2KCN + 2KOH + H_2$. Es ist gefunden worden, dafs zur Ausfällung

des Goldes aus der Cyanidlösung mehr Zink verwendet werden mufs, als der Gleichung $2\,KAu(CN)_2 + Zn = K_2Zn(CN)_4 + 2\,Au$ entspricht, und es ist dieses Mehr der Bildung einer Gold-Zinkverbindung zugeschrieben worden. In der That ist auch die Goldausscheidung schneller und vollständiger, wenn ein mit einem Goldüberzuge versehenes Zink angewendet wird. Bei Anwendung von reinem Zink ist es vortheilhaft, die Lösung noch einmal nach Zufügung von mehr Cyankalium mit Zink zu behandeln, und das Zink nicht länger einwirken zu lassen, als zur Ausfällung des Goldes nöthig ist, da sonst die Stärke derselben während der Berührung mit Zink abnimmt. Compactes *Eisen* in reinem Zustande sowohl, wie als Stahl oder Schmiedeeisen hat auch bei Gegenwart von Platin oder Gold nicht die geringste Einwirkung auf Cyankaliumlösung. Fein vertheiltes Eisen dagegen, wie es durch Glühen des Oxydes im Wasserstoff- oder Kohlenoxydstrom gewonnen wird, entwickelt Wasserstoff unter Bildung von Ferrocyankalium. Gefälltes und gut ausgewaschenes Ferrihydroxyd hat die nämliche Wirkung. *Nickel* wirkt namentlich in feiner Vertheilung, wie es durch Reduction mit Wasserstoff aus dem Oxyd gewonnen wird, oder wie es durch Reduction von $Ni(CO)_4$ erhalten werden kann, unter Bildung von $K_2Ni(CN)_4$ auf Cyankaliumlösung ein. Nur bei dem durch Wasserstoff reducirten Metall wurde vom Verfasser Gasentwickelung beobachtet. Das Gas war also wahrscheinlich nur occludirt worden. *Kobalt* verhält sich ebenso wie Nickel, wirkt aber nicht so energisch wie dieses. *Aluminium* zersetzt sehr schnell und reichlich unter Wasserstoffentwickelung Cyankaliumlösung und es bildet sich Aluminiumhydroxyd und etwas Ammoniak, da wahrscheinlich ein Doppelcyanid des Aluminiums unbeständig ist. Einige Forscher hatten beobachtet, dafs *Silbersulfid (Silberglanz)* von Cyankaliumlösung nicht angegriffen wird und nur durch diese Behandlung den Kupfergehalt abgiebt. Der Verfasser hat aber wohl eine Einwirkung des Cyanids auf Silbersulfid feststellen können. Er schiebt das negative Resultat der anderen Forscher darauf, dafs durch Aufnahme des Kupfers der Cyankaliumgehalt der Lösung erschöpft worden sei und erst eine erneute Behandlung mit Cyankaliumlösung auch das Silber ausgezogen hätte. Der Verfasser empfiehlt zuletzt die elektrolytische Gewinnung des Goldes aus seiner Cyankaliumlösung. *Ltm.*

Cyankalium zur Goldextraction [1]). — Es wird darauf hin-

[1]) Chemikerzeit. 18, 1982.

gewiesen, dafs das Mac Arthur Forrest'sche Verfahren, welches darauf beruht, dafs Gold unter Mithülfe von Luft von verdünnter Cyankaliumlösung gelöst wird, nur auf fein vertheiltes Gold, wie es in der südafrikanischen Republik gefunden wird, angewendet werden kann, während sich dasselbe bei anderen Golderzen, wie sie in Australien, Amerika und Rufsland vorkommen, wegen der grobkörnigen Beschaffenheit des Goldes nicht bewährt hat. Es ist einerseits deshalb und andererseits wegen der zu erwartenden Verdrängung des Forrest-Verfahrens durch das von Siemens kein bedeutender Mehrbedarf an Cyankalium zu erwarten. *Ltm.*

Albano Brand. Neuere Verfahren der Goldgewinnung [1]). — *Das Mac Arthur-Forrest-Verfahren.* Der Verfasser giebt zunächst eine Geschichte des Mac Arthur-Forrest-Verfahrens. Schon vor 50 Jahren wurde das Cyankaliumgolddoppelsalz zur galvanischen Vergoldung benutzt, es wurde aber mit Hülfe von Goldchlorid, nicht mit metallischem Gold hergestellt. Zuerst wurde die Löslichkeit des Goldes in Cyankalium 1843 von Prince Bagration beobachtet, diese Erfahrung von Faraday dahin erweitert, dafs die Lösung bei Zutritt von Luft leichter vor sich geht. Schon in den sechziger Jahren wurde dann Cyankaliumlösung benutzt, um die bei der Amalgamation sich bildenden, dieselbe hindernden Ueberzüge zu entfernen. Dann wurde es von Rae als Elektrolyt benutzt, um direct aus den Erzen, eventuell mit Hülfe einer Quecksilberelektrode, das Gold auszubringen. Mac Arthur und die Gebrüder Drs. Forrest erkannten 1885 die lösende Kraft des Cyankaliums, welche in 5 proc. Lösung ihre gröfste Wirksamkeit äufsert. Jetzt wendet man aber eine 0,2- bis 0,8 proc. Lösung an, da hier die Lösungsfähigkeit für unedle Metalle ein Minimum hat. Das Verfahren hatte aber noch lange gegen Vorurtheile zu kämpfen. Dasselbe wurde 1888 zuerst in Australien und Neuseeland eingeführt und von 1892 an mit steigendem Erfolge verwendet. Auch in Südafrika hat sich das Verfahren, nachdem das Vorurtheil der Goldsucher einmal beseitigt war, sehr rasch eingebürgert. In den Vereinigten Staaten von Nordamerika ist dasselbe seit 1889 im Betriebe und auch die übrigen Gold producirenden Länder haben sich nach und nach zu demselben bekannt. Der Verfasser geht dann über zu einer eingehenderen Beschreibung der maschinellen Einrichtungen beim Mac Arthur-Forrest-Verfahren. Dieselben bestehen in

[1]) Berg- u. Hüttenm. Zeitg. 53, 73—76, 381—384. 389—391.

der Hauptsache aus drei staffelförmig angeordneten Kastenreihen, von denen die oberste die Bottiche mit den Vorrathslaugen, die mittlere die Laugebottiche, die unterste die für die verbrauchte Lauge bestimmten Sümpfe enthalten. Zwischen den Laugebottichen und den Sümpfen sind endlich die Fällkästen angebracht, in denen durch Zinkspäne die Fällung des Goldes bewirkt wird. Die Cyankaliumlösung nimmt nun aufser Gold namentlich dann auch andere Metalle auf, wenn sie wegen der groben Beschaffenheit des Goldes sehr lange Zeit einwirken mufs. Die besten Resultate geben sehr feine Pochwerksschlämme, während gröbere Erze noch ziemlich viel ihres Goldgehaltes zurückhalten. Der Zusatz von Cyankaliumlösung bei der Amalgamation wirkt deshalb günstig, weil dieselbe wegen ihrer alkalischen Beschaffenheit die löslichen Oxydsalze, namentlich Ferrisulfat, zerstört, welche die blanke Oberfläche des Quecksilbers angreifen und dasselbe in eine mehlige Beschaffenheit bringen würden. Cyankaliumlösung steigert das Ausbringen oft bedeutend, es giebt aber auch, namentlich wenn dieselbe concentrirt ist, zu Verlusten Anlafs, da das Gold durch das in Cyanidlösung elektronegativere Quecksilber nicht ausgefällt wird und sich also so der Gewinnung entzieht. Ja, Gold scheidet umgekehrt das Quecksilber aus. Diese Nachtheile treten besonders bei Gegenwart von wenig Quecksilber ein. Die Erze des siebenbürgischen Erzgebirges verhalten sich nicht günstig beim Cyanidverfahren, da sie einen hohen Gehalt an Schwefelmetallen aufweisen, die einen übermäfsigen Verbrauch an Cyankalium verursachen. In Muszari wird deshalb zuerst das Amalgamationsverfahren angewendet, durch welches die Hälfte des Goldes gewonnen wird. Die Abgänge werden nach Trennung in Klärteichen in arme Schlämme mit 2 bis 3 g Gold pro Tonne und reiche Mehle dem Cyanidverfahren unterworfen. Hierbei werden aber auch nur ungefähr 60 Proc. des Goldgehaltes derselben und 50 Proc. des Silbers gewonnen. In Südafrika wird das Gold hauptsächlich nach dem Amalgamationsverfahren in Pochwerken ausgebracht, doch hat das Cyanidverfahren schon sehr an Boden gewonnen, wie die statistischen Erhebungen des Verfassers zeigen. Das letztere wird namentlich am Witwatersrand angewendet. Das verwendete Cyankalium stammt gröfstentheils aus Deutschland. Der Verfasser stellt dann eine Kostenberechnung des Cyanidverfahrens auf. Die Kosten haben sich nach und nach sehr vermindert. Das elektrolytische Entgoldungsverfahren nach Siemens und Halske besteht darin, dafs in die Cyanidlauge als Anoden Eisen-, als Kathoden Bleibleche eingehängt werden und ein Strom

von 10 Volt Spannung durch das Bad geschickt wird. Das auf den Bleiblechen abgeschiedene Gold wird durch Cupellation gewonnen. An der Anode bildet sich Berliner Blau, welches sich wohl wieder in Cyanid zurückverwandeln läfst. Zur Verarbeitung des Goldschlammes aus den Zinkfällkästen wird derselbe vortheilhaft erst einer Röstung unterworfen. *Ltm.*

Felix Abraham. Die neue Aera der Witwatersrand-Goldindustrie in Transvaal [1]). — Zunächst giebt der Verfasser eine geologische Beschreibung des Witwaterrandes. Die goldführenden Flöze fallen nach Süden zu vom Tage 30 bis 80° steil ein, verflachen sich dann und bilden in 300 bis 500 Fufs Tiefe eine Mulde. Zunächst wurde zu Tage abgebaut, als man aber die Formation erkannt hatte, erschlofs man auch durch Tiefbau die Erze der Mulde. Die Gewinnung des Goldes geschieht zunächst durch Pochwerksamalgamation. Das durch Brechwerk zerkleinerte Erz wird gepocht und die mit Wasser gewonnene Trübe über amalgamirte Kupferplatten geleitet. Von Zeit zu Zeit wird dann das Goldamalgam abgekratzt und abdestillirt. Man gewinnt so Rohgold mit 800 bis 900 Taus. Feingehalt. Aus der Trübe gewinnt man durch Concentration auf Schüttelherden die Schliege, welche nach dem Plattner'schen Chlorationsverfahren entgoldet wird. Hiernach wird dieselbe zunächst oxydirend und chlorirend geröstet und dann mit Chlor behandelt, endlich das gebildete Goldchlorid ausgelaugt und Gold aus der Lösung durch Eisenvitriol gefällt. Die Trübeabgänge werden dann nach dem Cyanidprocefs von Mac Arthur-Forrest weiter verarbeitet. Das Laugen geschieht mit 0,2- bis 0,8 proc. Cyankaliumlösung, durch welche Gold und Silber gelöst werden, die anderen Metalle, welche als Sulfide zugegen sind, aber ungelöst bleiben. Aus der Cyankaliumlösung wird dann durch Zink und neuerdings durch Aluminium das Gold gefällt. Das letztere besitzt vor dem Zink den Vortheil, dafs es wiedergewonnen werden kann und ein bedeutend reineres Gold liefert. Dann stellt der Verfasser eine Kostenberechnung des ganzen Verfahrens auf und giebt die Menge des verarbeiteten Erzes und gewonnenen Goldes an. Die Entgoldung der Laugen geschieht endlich auch nach elektrolytischen Verfahren von Siemens und Halske, von Pielsticker und von Molloy. Die beim Cyanidverfahren beschäftigten Arbeiter haben durch das Einathmen der Blausäuredämpfe an Geschwüren an der Brust und den Oberarmen zu leiden. *Ltm.*

---

[1]) Berg- u. Hüttenm. Zeitg. 53, 261—264.

Henry de Mosenthal. Die Behandlung der Golderze auf den Witwatersrandgoldfeldern [Transvaal][1]. — Der Witwatersrand liegt auf der Wasserscheide zwischen dem Oranjeflufs, welcher in den Atlantischen Ocean fliefst, und dem Limpopo, der in den Indischen Ocean mündet. Dort wurde bald, nachdem Transvaal von England unabhängig geworden war, Gold gefunden und zugleich auch zum Glücke für die Goldindustrie Kohle. Das Gold findet sich in cementartigem, mit Pyrit durchsetztem Gestein, welches an der Oberfläche durch Oxydation des Pyrits unter Mitwirkung des Wassers zersetzt ist. Aus dem aus der Mine kommenden Erze wird nun zunächst nach dem Anfeuchten desselben mit der Hand das leere Gestein ausgesucht. Das goldhaltige Erz wird dann in besonders hierzu construirten Maschinen gebrochen und kommt hierauf mit Wasser gemischt in das Pochwerk, dessen Mörser seitlich mit amalgamirten Kupferplatten versehen sind, in welche allmählich Quecksilber eintropft. Diese nehmen schon einen Theil des Goldes auf. Dann wird das Erz, nachdem es Siebe passirt hat, über schwach geneigte amalgamirte Kupferplatten geleitet, welche ebenfalls Gold, namentlich wenn es grob und rein ist, aufnehmen, während das im Pyrit enthaltene Gold nicht festgehalten wird. Das harte Goldamalgam wird dann von den Kupferplatten entfernt, zerkleinert und in Quecksilber eingetragen, worin sich ein Theil löst, ein Theil zu Boden sinkt, während die Unreinigkeiten obenauf schwimmen. Diese werden abgeschöpft und zur Weiterverarbeitung den Schliegen (concentrates) hinzugefügt, während das Quecksilber von dem Amalgam in Filterpressen getrennt wird. Von dem Amalgam wird dann in Retorten, welche unter Wasser münden, das Quecksilber abdestillirt, und es bleibt ein Gold von 800 bis 830 fein zurück, verunreinigt durch Silber und wenig andere Metalle. Mit dem Wasser geht von den Kupferplatten das Erz weiter und wird einer Concentration auf Schüttelherden (frue vanners) unterzogen. Dies geschieht derart, dafs durch einen Vertheiler, der ebenfalls noch mit amalgamirten Kupferplatten versehen ist, die Erzmasse mit dem Wasser (pulp) auf ein endloses Band gebracht wird, welches schwach geneigt ist und eine schüttelnde Bewegung besitzt. Die leichteren Erztheilchen, welche kein Gold oder nur wenig enthalten, bleiben hierdurch im Wasser suspendirt und fliefsen entsprechend der Neigung des Bandes ab, während die schweren pyritischen, goldhaltigen Theile durch das rauhe Band festgehalten

[1] Chem. Soc. Ind. J. 13, 326—340.

und durch dessen Fortbewegung entgegengesetzt der Neigung in gesonderte Behälter gebracht werden. Die so gewonnenen Schliege (concentrates) werden nun geröstet und zur Chloration meist an besondere Werke verkauft. Die Röstung geschieht, um den Pyrit zu oxydiren und durch dessen Zerfall das eingeschlossene Gold freizulegen. Das geröstete Material wird angefeuchtet und in hölzernen Wannen (chlorination vats), die gasdicht verschlossen sind, mit Chlor 18 bis 36 Stunden behandelt. Der Boden dieser Wannen ist gefüttert mit einem Filter von Sand, Kies und Kieselsteinen. Das chlorirte Material wird dann mit warmem Wasser behandelt und die hierdurch gebildete Lösung von Goldchlorid in Fällbottiche (precipitating tanks) abgelassen. Hier wird dieselbe mit Schwefelsäure und Ferrosulfat versetzt, wodurch Gold gefällt und von den übrigen in Lösung befindlichen Metallen, als Kupfer, Kobalt, Aluminium u. s. w. getrennt wird. Das gefällte Gold wird hierauf mit Borax und Soda geschmolzen und endlich in Barren gegossen. Seine Feinheit schwankt zwischen 870 und 980. Es enthält Blei, etwas Eisen, Spuren von Kupfer und Arsen. Die vom gefällten Golde zurückbleibende Flüssigkeit enthält noch Gold sowohl in Suspension als in Lösung (durch die Gegenwart des aus dem Ferrosulfat entstandenen Ferrichlorids). Sie wird mit Eisen behandelt, wodurch neue Mengen von Gold, gemengt mit etwas Kupfer und Blei und basischem Bleiarsenit, gefällt werden. Diese Fällung wird dem Schlieg zur Röstung und Chloration beigemengt. Die leichteren Erztheilchen, welche auf den Schüttelherden von dem Schlieg getrennt wurden, laufen in grofse Reservoire, in denen sich zuerst noch gröbere Theilchen von der Gröfse feinen Sandes (tailings) absetzen, während später ein im trockenen Zustande unfühlbar feines Pulver zu Boden sinkt (battery slimes). Während diese Schlämme nicht weiter verarbeitet werden, obgleich sie noch goldhaltig sind, wird das Gold der Tailings durch das Cyanidverfahren von Mac Arthur und Forrest gewonnen. Unter Mithülfe des Sauerstoffs der Luft wird das feine Erz mit Cyankaliumlösung in grofsen Holzgefäfsen ausgelaugt, welche innen mit Stofffiltern auf Holzrahmen versehen sind und im Boden eine für gewöhnlich geschlossene Oeffnung besitzen, durch die das noch etwas Cyankalium enthaltende ausgelaugte Erz in darunter gebrachte Wagen entleert wird. Die Laugung geschieht so, dafs die Tailings zunächst mit verdünnterer (0,1- bis 0,3 proc.) Cyankaliumlösung und dann mit stärkerer (0,3- bis 0,6 proc.) behandelt werden. Die letztere wird durch Pumpen in Circulation erhalten und wirkt 12 bis 18 Stunden ein. Bei diesem Verfahren

wird nun bedeutend mehr Cyankalium verbraucht, als dem Goldgehalt des Erzes entspricht, und das hat seinen Grund darin, dafs das Erz fein vertheilten Pyrit enthält, welcher sich zu Eisenoxyd- und -oxydulsulfat oxydirte. Das Cyanid bildet in der sauren Lösung Berliner Blau. Dies hat man durch Zusatz von Natronhydrat allerdings mit nicht grofsem Erfolge zu verhindern versucht. Ein weiterer Verlust an Cyankalium tritt durch Absorption von Kohlensäure der Luft ein, welche die Blausäure austreibt. Endlich bleibt noch ein gut Theil Cyankalium in dem ausgelaugten Erze haften, welches also ebenfalls verloren geht. Nach der Laugung gelangen die Laugeflüssigkeiten, und zwar die verdünnten und concentrirteren getrennt, in die Fällbottiche (weak boxes und strong boxes), in denen dieselben mit Zinkspänen behandelt werden. Die Lauge mit dem gefällten Golde passirt dann zunächst Siebe, welche das Zink zurückhalten, und das Gold (gold slime) wird auf Filtern gesammelt. Dasselbe enthält Zink, Blei und geringe Mengen von Silber, Kupfer und endlich Zinkcyanide und -ferrocyanide und solche des Eisens. Der gesammelte Niederschlag wird calcinirt und mit Soda, Borax und Flufsspath geschmolzen. Das von der Schlacke getrennte Gold wird in Barren gegossen. Es hat 750 bis 780 fein und enthält wenig Silber, hauptsächlich dagegen Blei, Zink und Kupfer. Statt das Gold mit Zink zu fällen, wird in Südafrika auch das Siemens und Halske'sche elektrische Verfahren angewendet. Als Anode dient hierbei Eisen, als Kathode ein dünnes Bleiblech. Die Anode ist mit einem besonderen Mittel imprägnirt, welches bewirkt, dafs das bei dem Procefs gebildete Berliner Blau haften bleibt. Dieses wird dann wieder mit Kaliumcarbonat in Cyanid umgewandelt. Das Gold und Silber wird vom Blei durch Cupellation getrennt. Auch ist vorgeschlagen worden, an Stelle des Zinks zur Goldfällung Aluminium anzuwenden. Der Verfasser belegt jeden einzelnen Theil des Verfahrens mit genauen Kostenberechnungen, deren Anführung hier aber zu weit führen würde. *Ltm.*

Hannay. Allgemeiner Goldextractionsprocefs [1]). — Die älteren Amalgamationsprocesse litten an dem Mangel, dafs bei bestimmter Beschaffenheit des Golderzes (Gehalt an Schwefel, Arsen etc.) das Quecksilber eine pulverige Beschaffenheit annimmt und hierdurch zur weiteren Amalgamation untauglich wird. Hannay hat einen Procefs gefunden, durch den alle Golderze ausgebracht werden: In einem Holzbottich, auf dessen Boden sich Quecksilber als

[1]) Berg- u. Hüttenm. Zeitg. 53, 61—62.

Kathode befindet, und welcher mit einer ringförmigen, an der Seite anliegenden Anode aus gepulvertem Graphit mit Pech oder Harz versehen ist, wird das zerkleinerte Erz mit Cyankaliumlösung und einem schwachen elektrischen Strome behandelt, während ein Rührwerk dafür sorgt, dafs das Erz in der Mitte des Bottichs nach unten geht, mit dem Quecksilber, ohne es aufzurühren, in Berührung kommt und an den Seiten wieder aufsteigt. Auf diese Weise wird in zwei bis sechs Stunden bis 90 Proc. des Goldes ausgebracht und direct amalgamirt. Alle Golderze sollen sich so behandeln lassen, auch brauchen dieselben keinerlei chemischer Behandlung vorher unterworfen zu werden. *Ltm.*

Behandlung der Goldsulfide vom Chlorations- und Bromationsprocefs [1]). — Nach Langguth geschah in Deadwood früher die Goldlösung aus den Erzen durch Chlor. Da aber der Preis des Chlorkalkes zu hoch stieg, wendet man jetzt Brom an. Aus der Lösung gewinnt man durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure Goldsulfid. Das Sulfid wird dann zunächst mit Hülfe von Filterpressen und durch Erhitzen in einer Gufseisenmuffel getrocknet. Dann wird dasselbe gepulvert und mit Borax, Soda und etwas Salpeter gemischt. Diese Mischung wird endlich in einem Graphittiegel, dessen Boden mit Boraxglas bedeckt ist, unter Borax geschmolzen und endlich in conische Formen gegossen. Endlich werden die Könige nochmals umgeschmolzen, um in eine für den Schiffstransport geeignete Form gebracht zu werden. Die goldreichen Schlacken werden von Goldkörnern befreit und nochmals mit zum Schmelzen verwendet; der Verlust an Gold im Flugstaub ist bei sorgfältiger Arbeit nur gering. *Ltm.*

C. Lossen. Kurze Mittheilung über ein neues Verfahren, goldführende Erze mit Brom zu behandeln, unter Regeneration des angewandten Broms [2]). — Die Anwendung von Brom zur Goldgewinnung hatte sich bisher nicht eingebürgert, da dasselbe nicht vollständig wiedergewonnen werden konnte. Der Verfasser hat ein Verfahren gefunden, bei welchem dieser Uebelstand nicht vorhanden ist. Er gewinnt durch Elektrolyse von Bromkalium ohne Diaphragma eine alkalische, Brom (aber natürlich nicht in freiem Zustande) enthaltende Flüssigkeit, welche Gold zu lösen vermag. Mit dieser wird das goldführende Erz so lange behandelt, bis alles Gold gelöst ist. Das Gold geht hierbei als Aurat in Lösung, während Eisen- und andere Metallsalze als Hydroxyde

[1]) Berg- u. Hüttenm. Zeitg. 53, 252. — [2]) Ber. 27, 2726—2727.

zurückbleiben, und aufserdem Bromkalium gebildet wird. Das Gold wird dann aus der Lösung durch eine Mischung von Eisen- mit Kohlestücken niedergeschlagen; die Bromkaliumlösung endlich wieder von Neuem elektrolysirt. *Ltm.*

J. S. Mac Arthur, C. J. Ellis und The Cassel Gold Extracting Company Lim. Verbesserungen in der Extraction von Gold und Silber aus Erzen und dergleichen [1]). — Beim Mac Arthur-Forrest-Procefs, wie er bisher angewandt wurde, bildet sich ein in dem Cyanid lösliches Sulfid, welches die Einwirkung des Cyanids auf die edlen Metalle erheblich beeinträchtigt. Dieses Sulfid kann unschädlich gemacht werden, indem man zu dem Erz oder der Cyanidlösung oder der Mischung beider ein Salz oder eine andere Verbindung eines Metalles fügt, welches ein in dem Metall unlösliches Sulfid bildet. Es können folgende Salze angewandt werden: Plumbat, Sulfat oder Chlorid von Mangan, Zinkate, Oxyd oder Chlorid von Quecksilber, Ferrihydrat oder Ferrioxyd. Die nothwendige Menge des Zusatzes wird durch einen Laboratoriumsversuch ermittelt. *Op.*

J. C. Montgomerie. Verbesserungen in der Extraction von Gold und Silber aus Erzen durch Lösungsmittel und Apparate dafür [2]). — Die zur Extraction dienende Cyankalilösung soll durch Zusatz von Aetznatron haltbarer gemacht werden. Dieselbe wird mehrmals hinter einander verwandt, ehe man das Gold aus ihr durch Zink fällt, indem man die abgezogene Lösung durch Zusatz von Wasser, Cyankali und Aetznatron wieder auf die alte Zusammensetzung bringt. Auch hierdurch wird Cyankali gespart, weil die Verunreinigung durch Zink verringert wird. *Op.*

J. C. Montgomerie. Verbesserungen in der Extraction von Gold und Silber aus seinen Erzen [3]). — Man versetzt die Cyankalilösung mit Natriumsuperoxyd und leitet während der Extraction Luft hindurch, um die Auflösung der Edelmetalle zu beschleunigen. *Op.*

F. W. Durham. Extraction von Gold aus reinen Erzen [4]). — Anstatt des Quecksilbers wird geschmolzenes Blei zur Extraction benutzt; zur Verhütung der Oxydation wird der Extractionsraum mit Kohlensäure gefüllt. *Op.*

J. W. Sutton. Verfahren zur Gewinnung von Gold aus reiner Chloridlösung [5]). — Der Uebelstand, dafs das Gold durch

---

[1]) Engl. Pat. Nr. 5218; Chem. Soc. Ind. J. **13**, 526. — [2]) Engl. Pat. Nr. 12641; Chem. Soc. Ind. J. **12**, 766. — [3]) Engl. Pat. Nr. 16894; Chem. Soc. Ind. J. **12**, 767. — [4]) Engl. Pat. Nr. 14147; Chem. Soc. Ind. J. **12**, 767. — [5]) D. R.-P. Nr. 72528.

Zusatz von Eisenvitriol aus reiner Chloridlösung in so fein vertheiltem Zustande ausgeschieden wird, dafs es durch das Filter geht, wird durch Zusatz eines flüssigen Kohlenwasserstoffs, z. B. Kerosen, vermieden. Das durch Eisenvitriol gefällte Gold sammelt sich beim Umrühren des Gemisches vollständig in dem Kohlenwasserstoff an, welcher zwecks leichterer Vertheilung mit Borax oder einem Alkali versetzt wird. Nach der Fällung wird mit Rühren aufgehört; der mit Gold beladene Kohlenwasserstoff steigt nach oben oder fällt auf den Boden, je nach seinem specifischen Gewicht; derselbe wird sodann von der übrigen Lösung getrennt und zur Gewinnung des Goldes filtrirt. Es empfiehlt sich, vor dem Filtriren etwas verdünnte Schwefelsäure zuzusetzen, welche das Alkali neutralisirt und etwa durch letzteres gefälltes Eisen wieder löst. *Op.*

K. Moldenhauer. Fällung von Gold aus Cyanidlösungen durch Aluminium [1]). — Das Verfahren besteht darin, dafs statt des bisher gebräuchlichen Zinks Aluminium zur Ausscheidung der Edelmetalle aus ihren freies Alkali enthaltenden Cyanidlösungen verwendet wird. Während Zink hierbei mit den Cyanalkalien eine Verbindung eingeht, $2\,AuKCy_2 + Zn = K_2ZnCy_4 + 2\,Au$, und in Folge dessen die Cyanalkalien (sowohl die an die Edelmetalle gebunden gewesenen, als auch die freien) verbraucht, scheidet das Aluminium die Edelmetalle sehr rasch aus ihren Cyanidlösungen aus, geht jedoch weder mit dem gebunden gewesenen noch mit dem freien Cyankali eine Verbindung ein: $6\,AuKCy_2 + 6\,KOH + 2\,Al = 6\,Au + 12\,KCN + Al_2O_3 + 3\,H_2O$. Es tritt also bei Anwendung von Aluminium eine Regenerirung der Cyanalkalien ein, die dann von Neuem zum Lösen der Edelmetalle benutzt werden. *Op.*

K. Moldenhauer. Fällung von Gold aus Cyanidlösungen durch Aluminium [Zusatzpatent] [2]). — Das Verfahren des Hauptpatentes, welches sich nur auf freies Alkali enthaltende Cyanidlösungen erstreckt, ist für saure Cyanidlösungen dadurch anwendbar gemacht, dafs nach dem Goldausfällen durch Aluminium der zurückbleibenden Lösung zum Zwecke der Regenerirung des Lösungsmittels freies Alkali oder Erdalkali zugesetzt wird. *Op.*

P. Schottländer. Ueber colloidales Gold [3]). — Der Verfasser hat einen Goldpurpur dadurch erhalten, dafs er eine neutrale Goldlösung durch Ceroxydulacetat reducirte. Zu dem Zwecke

---

[1]) D. R.-P. Nr. 74532. — [2]) D. R.-P. Nr. 77392. — [3]) Verh. d. Ver. deutsch. Naturf. u. Aerzte 1893, II, S. 73—78; Ref.: Chem. Centr. 65, II, 409.

löste er 15,75 g reinen Ceroxydulacetats in 300 ccm luft- und kohlensäurefreien Wassers und machte die Lösung durch 400 ccm $^{1}/_{10}$-Normalnatronlauge alkalisch. In die trübe erscheinende Flüssigkeit brachte er dann eine verdünnte, 2 g Gold enthaltende Lösung und bewirkte durch Erhitzen Reduction. Die entstandene rothe, dicke Flüssigkeit ist lange haltbar, wird aber durch Elektrolyte gefällt. Die durch neutrale Alkalisalze gefällten Niederschläge lösen sich in feuchtem Zustande in Wasser auf. Durch mehrfache Behandlung des Hydrosols mit 20 proc. schwach saurer Natriumacetatlösung ist es möglich, die Niederschläge immer ärmer an Cersalzen zu erhalten, indem nur stärker basische Cersalze ausfallen, während weniger basische in Lösung bleiben. Ganz cerfrei ist aber der Niederschlag nicht zu erhalten, da er bald seine Löslichkeit in Wasser bei dieser Behandlung verliert. Es handelt sich bei diesem Präparate um ein Gemisch von colloidalem Golde mit eben solchen Cersalzen; daher ist auch eine Trennung des ersteren von den letzteren durch Dialyse nicht möglich. *Ltm.*

Henry Louis. Das specifische Gewicht des Goldes in Goldsilberlegirungen [1]). — Der Verfasser hat das specifische Gewicht des Goldes, das nach Herauslösen des Silbers aus Goldsilberlegirungen mit wechselndem Silbergehalte zurückbleibt, bestimmt und dasselbe im Durchschnitt zu 20,3 ermittelt. Dieses hohe specifische Gewicht, welches mit dem von Rose für das gefällte Gold ermittelten übereinstimmt, soll nach der Meinung des Verfassers durch Anwesenheit einer allotropen Form des Goldes hervorgerufen sein. Indessen kann diese Erhöhung des specifischen Gewichtes sehr wohl auch in mechanischen Ursachen ihren Grund haben. *Ltm.*

F. Herrmann. Ueber das Chloraurat des Silbers [2]). — Der Verfasser hat das bisher vergeblich gesuchte Silbersalz der Aurichlorwasserstoffsäure dadurch erhalten, dafs er zu einer Lösung von 4 Thln. Gold in Königswasser, welche so weit eingedampft worden war, dafs sie beim Erkalten zu einer Krystallmasse gestand, eine Lösung von 1 Thl. Silber in verdünnter Salpetersäure zugab. Hierbei scheidet sich zwar zuerst Chlorsilber in der gelben Flüssigkeit ab, dasselbe geht aber beim wiederholten Abdampfen mit höchst concentrirter Salpetersäure in ein orangerothes, schweres Krystallpulver über. Die Substanz hat die Zusammensetzung $AgAuCl_4$, sie wird durch Wasser langsam, schnell durch verdünnte Salzsäure in $AuCl_3$ und $AgCl$ resp. $HAuCl_4$ und $AgCl$ zersetzt. Ammoniak löst Chlorsilber und bildet Knallgold. *Ltm.*

---

[1]) Berg- u. Hüttenm. Zeitg. 53, 375—396. — [2]) Ber. 27, 596—597.

Platinmetalle.

Edward H. Keiser und Mary B. Breed. Das Atomgewicht des Palladiums [1]). — Zur Controle der früher von Keiser [2]) ausgeführten Bestimmung nahmen die Verfasser die Reinigung des Palladiumchlorürs durch Destillation bei Rothgluth in einem Chlorstrome vor. Vor- und Nachlauf wurden getrennt und nur der mittlere Antheil des Destillats benutzt. Wegen der Hygroskopicität des Palladiumchlorürs konnte dieses selbst nicht als Ausgangsmaterial benutzt werden. Es wurde deshalb in Wasser gelöst und die Lösung mit so viel Ammoniak versetzt, dafs sich der zuerst entstandene Niederschlag wieder löste. Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die verdünnte filtrirte Lösung wurde Palladammoniumchlorid, $Pd(NH_3)_2Cl_2$, gefällt. Die Atomgewichtsbestimmung erfolgte durch Reduction gewogener Mengen der Verbindung im Wasserstoffstrome und Wägung des dabei reducirten Metalls. Der auf das Vacuum reducirte Mittelwerth ist, auf $H = 1$, $N = 14{,}01$ und $Cl = 35{,}37$ bezogen, 106,246. In einer zweiten Versuchsreihe wurde Palladium auf nassem Wege gereinigt und dann in Palladammoniumchlorid übergeführt. Hier ergab sich der Mittelwerth 106,245. *Bdl.*

Edgar F. Smith und Daniel L. Wallace. Doppelbromüre von Palladium [3]). — *Kaliumpalladiumbromür*, K_2PdBr_4, bildet wasserfreie, beständige, glänzende, rothbraune Nadeln. Bildet auch ein leicht verwitterndes Hydrat, $K_2PdBr_4 + 3H_2O$, in dunkelbraunen Nadeln. *Ammoniumpalladiumbromür*, $(NH_4)_2PdBr_4$, krystallisirt gut in olivenbraunen, orthorhombischen Formen, wasserfrei und luftbeständig. *Natriumpalladiumbromür*, $Na_2PdBr_4 + 4^1/_2H_2O$, krystallisirt schwer in tiefroth gefärbten Tafeln, ist äufserst hygroskopisch. *Strontiumpalladiumbromür*, $SrPdBr_4 + 6H_2O$, bildet sich ebenfalls schlecht. Kurze, schwarze, luftbeständige Prismen. *Manganpalladiumbromür*, $MnPdBr_4 + 7H_2O$, mattschwarze, in der Form dem Ammoniumsalz ähnliche Krystalle; krystallisirt schwer. Zink- und Cadmiumpalladiumbromür krystallisiren so schlecht, dafs sie nicht analysirt werden konnten. *Bs.*

A. Joly et E. Leidié. Einwirkung der Wärme auf die Alkalidoppelnitrite der Metalle der Platingruppe. Verbindungen des Rutheniums [4]). — Das Studium der Nitrite der Platinmetalle bietet

---

[1]) Amer. Chem. J. **16**, 20—28. — [2]) JB. f. 1889, S. 120. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. **6**, 380—383; Amer. Chem. Soc. J. **16**, 465—468. — [4]) Compt. rend. **118**, 468—471.

unter Anderem auch deshalb Interesse, weil diese sauerstoffreichen Verbindungen leicht zersetzlich sind und man daher Aussicht hat, sonst schwer herstellbare Sauerstoffverbindungen der Metalle zu erhalten. Es wurden untersucht die beiden Kaliumrutheniumnitrite, deren Formeln sich folgendermafsen ergeben: *Neutrales Kaliumrutheniumnitrit*, $Ru_2(NO_2)_6 + KNO_2$, orangegelbes, leicht lösliches Salz, bildet sich in neutraler Lösung bei Anwendung von genau der nöthigen Menge Alkalinitrit. *Basisches Kaliumrutheniumnitrit*, $Ru_2O(NO_2)_4 . 8 KNO_2$, gelbes, schwer lösliches Salz, bildet sich aus alkalischer Lösung im Ueberschufs von Alkalinitrit. Bei 100° wasserfrei, in der Kälte 1 Mol. Wasser. *Natriumrutheniumnitrit*, $Ru_2(NO_2)_6 . 4 NaNO_2 + 4 H_2O$, orangegelbe, dichroitische, klinorhombische Prismen, sehr wasserlöslich, giebt beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure $Ru(NO)Cl_3 + 2 NaCl$. Beim Erhitzen des Kaliumsalzes auf 440° entsteht unter stürmischer Zersetzung ein schwarzer Körper, $3 Ru_2O_5 . K_2O$, der wohl als ein saures Salz der Unterrutheniumsäure, $H_2Ru_2O_6$, aufzufassen ist; das Natriumsalz liefert eine ähnliche Verbindung, $3 Ru_4O_9 . Na_2O$. *Bs.*

James Lewis Howe. Ruthenium und seine Nitrosochloride [1]). — Das rothe, von Claus [2]) beschriebene Salz, welches übrigens auch bei der Einwirkung von Königswasser auf die Lösung der Schmelze des Rutheniums mit Alkali und Salpeter und darauf folgende Fällung mit Chloralkalien entsteht, ist, wie der Verfasser übereinstimmend mit Joly [3]) feststellt, eine Verbindung des Nitrosochlorids. Es enthält genau die für das Nitrosochlorid berechnete Menge Chlor. Es wurden *Rubidium-* und *Cäsiumnitrosochlorid* dargestellt. Man erhält die Salze wasserfrei als hell purpurfarbenes Pulver durch Fällung aus concentrirten Lösungen oder in der Wärme, während man aus verdünnten Lösungen in der Kälte wasserhaltige Krystalle der Formeln $2 RbCl . RuCl_3 . NO . 2 H_2O$ und $2 CsCl . RuCl_3 . NO . 2 H_2O$ erhält. Diese haben dunkel purpurne Farbe und sind isomorph; monoklin $a:b:c = 1,698:1:1,177$, β 76° 11′ bei dem Cäsiumsalz und $a:b:c = 1,692:1:1,242$, β 76° 50′30″ bei dem Rubidiumsalz. Es lösen bei 25° 100 Thle. Wasser 0,57 des wasserfreien und 114,3 Thle. des wasserhaltigen Rubidiumsalzes und 0,20 resp. 105,8 Thle. vom Cäsiumsalze. — Die allgemeinen Reactionen der Rutheniumnitrosochloride wurden besonders an dem Kaliumsalz studirt. Dieses entwickelt bei der

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 16, 388—396. — [2]) JB. f. 1859, S. 258. — [3]) JB. f. 1888, S. 677.

Erhitzung Stickoxyd und Chlor. Harnstoff, Wasserstoffsuperoxyd, Ferrosulfat, Kupferchlorür oder Zinnchlorür greifen die Lösungen der Nitrosochloride nicht an. Kaliumpermanganat greift das Salz nur in alkoholischer Lösung an, wobei Rutheniumtrichlorid entsteht, während das Stickoxyd als salpetrige Säure abgespalten wird. Natriumhypobromit greift in der Kälte unter Gasentwickelung an. Beim Ansäuern mit Salzsäure entweichen Rutheniumtetroxyd und Brom. Ferrocyankalium greift nur die neutralen Lösungen in der Wärme an, Schwefeldioxyd nur die warmen alkoholischen Lösungen, Oxalsäure ist ohne Einwirkung. Durch Cyankalium werden die Lösungen in der Wärme entfärbt. Mercurosalze und Silbernitrat geben Niederschläge in den Lösungen der Nitrosochloride. Der durch Natronlauge aus einer Lösung von Kupfersulfat und dem Nitrosochlorid entstandene blaue Niederschlag von Kupferhydroxyd löst sich beim Erwärmen mit tiefblauer Farbe; die entstandene Lösung wird durch Zucker reducirt. Durch Einleiten von Stickoxyd in eine Lösung von Rutheniumchlorid entsteht zwar nicht das Nitrosochlorid, es werden aber die Reactionen des Chlorids dadurch modificirt. Charakteristische Reactionen des Nitrosochlorids im Unterschiede von dem Trichlorid sind die folgenden: Die Lösungen werden bei der Verdünnung lachsfarben, Ueberschufs von Alkali bewirkt keinen Niederschlag, beim Kochen mit Rhodankaliumlösung entsteht keine Purpurfärbung, Ammoniak und Natriumthiosulfat geben keine Reaction, Ferrocyankalium färbt die Lösung in neutraler Lösung beim Kochen braun. — Rutheniumtetroxyd giebt beim Auflösen in Salzsäure oder Chlorwasser nur Rutheniumtrichlorid. Rutheniumdisulfid giebt bei der Oxydation mit Salzsäure und Kaliumchlorat Tetroxyd und Trichlorid. *Bdl.*

Carey Lea. 1. Ueber einige neue Methoden zur Darstellung von Platinchloriden. 2. Wahrscheinliche Existenz eines Platinsubchlorids [1]. — Da die bisherigen Methoden zur Herstellung von Kaliumplatinchlorür dem Verfasser Nachtheile zu haben scheinen, hat er sich nach neuen Methoden umgesehen und schlägt die folgenden vor. 1. Kaliumplatinchlorid wird mäfsig erhitzt mit Lösung von saurem Kaliumsulfit (12 g Platinsalz, 9 g Sulfit, 160 ccm Wasser). Die Reduction erfordert 10 bis 12 Stunden auf dem Wasserbade. 2. Zur Reduction wird Kaliumhypophosphit gebraucht, von dem 1 Thl. 9 bis 10 Thle. Platinsalz zu reduciren vermag (10 g Platinsalz, 2 g Hypophosphit und 600 ccm Wasser werden

[1]) Sill. Am. J. 48, 397.

schüssiges Kaliumplatochlorid in der Hitze das nicht umgewandelte Reiset'sche Salz (39,8 Proc.) in Form des Magnus'schen Salzes. Aus dem Filtrat gewinnt man durch Eindampfen das Chloroplatinit des Platosomonodiamins. Dieses krystallisirt in rosafarbenen Blättchen von schwach metallischem Glanz, die optisch einaxig zu sein scheinen. Durch Ammoniak wird es theilweise in das Magnus'sche Salz verwandelt, zum Theil in Platosodiaminchlorid. Salpetersäure verwandelt das Salz leicht in eine farblose, krystallinische, unlösliche Substanz, die ein Nitrat von Chloroplatinodiamin zu sein scheint. Bringt man in eine siedende Lösung des Chloroplatinits des Platosomonodiamins eine gleichmolekulare Lösung von Platosodiaminchlorid, so erfolgt die Reaction: $[Pt(NH_3)_3Cl_2]_2PtCl_2 + Pt(NH_3)_4Cl_2 = Pt(NH_3)_4Cl_2 . PtCl_2 + 2\,Pt(NH_3)_3Cl_2$. Man erhält beim Eindampfen des Filtrats vom grünen Magnus'schen Salze das Chlorid des Platosomonodiamins in farblosen, monoklinen Prismen von Seidenglanz, die in Wasser sehr leicht löslich, in Alkohol aber unlöslich sind. Durch Salzsäure wird es leicht in das Platososemidiaminchlorid verwandelt, durch Ammoniak in Platosodiaminchlorid; durch Natriumchloroplatinat entsteht ein Niederschlag des Platosomonodiaminchloroplatinats, welcher sich bei gewöhnlicher Temperatur leicht unter Bildung noch nicht genau ermittelter Producte zersetzt. *Bdl.*

H. G. Söderbaum. Zur Constitution der Platosooxalylverbindungen [1]). — Um die Isomerie der gelben und rothen Platosoxalsäureverbindungen zu erklären, hat Werner angenommen, dafs 2 Mol. Constitutionswasser in den Salzen fest gebunden sei und sich nur unter Zersetzung der Molekel entfernen lasse. Söderbaum zeigt nun, dafs dies bei dem Ammoniaksalz wohl der Fall ist, dafs dagegen aus beiden Modificationen des Kaliumsalzes das Wasser sich austreiben läfst, ohne dafs die wasserfreien Salze nun identisch werden; vielmehr giebt jedes Salz beim Lösen sofort die richtige Lösung wieder. Auch wird gezeigt, dafs die beiden Säuremodificationen verschiedene Eigenschaften zeigen, indem nur die rothe Säure zur Bildung saurer Salze neigt, z. B. $K_5H[Pt(C_2O_4)_2]_3 + 6\,H_2O$. Söderbaum hält die rothe Säure für ein Polymeres der gelben Säure. *Bs.*

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 6, 45—48.











